

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

**ÉLECTRODÉPOSITION ET ÉLECTROPOLYMÉRISATION DE
MONOCOUCHE ORGANIQUES CONDUCTRICES**

**MÉMOIRE
PRÉSENTÉ
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN CHIMIE**

**PAR
CATHERINE PILON**

AVRIL 2006

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.01-2006). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

REMERCIEMENTS

J'aimerais remercier tout d'abord mon directeur de recherche, le Pr. Mario Morin, pour son support, son aide, ces conseils ainsi que pour son expertise. Je remercie également le Pr. Livain Breau (UQAM) et le Dr. Mohamed Touaibia (stagiaire post-doctoral dans le laboratoire du Pr. Breau, UQAM) pour la synthèse des composés de thiophènes. Je remercie très humblement Georgi Lazarov et Frédéric Benny (projet de fin d'études 2003 et 2004 au baccalauréat en chimie à l'UQAM) pour leurs précieuses aides dans ce projet de recherche. Je voudrais aussi remercier Fabrice Courtel (étudiant au doctorat en sciences de l'énergie et des matériaux à l'Institut national de la recherche scientifique - Énergie, Matériaux et Télécommunications INRS-EMT) « mon colocataire de bureau », pour ces conseils, sa bonne humeur constante et particulièrement pour son expertise technique et théorique non négligeable dans les analyses XPS. Merci aussi à Christelle Médard (étudiante au doctorat en sciences de l'énergie et des matériaux à l'INRS-EMT) pour son assistance lors des études XPS. Je voudrais également remercier mes collègues de travail, Milena Bouzokova (étudiante à la maîtrise en chimie à l'UQAM) et Nicoleta Bogdan (étudiante au doctorat en chimie à l'Université Concordia) pour leurs sourires quotidiens et pour m'avoir fait découvrir quelques traditions bulgares et roumaines.

Merci à tous mes collègues du département de chimie de l'UQAM pour m'avoir consacré de leurs temps afin de répondre à mes questions et me sortir des quelques pétrins techniques que j'ai eu. J'aimerais remercier Jonathan Vaucher (étudiant à la maîtrise en chimie à l'UQAM) pour avoir débroussaillé certaines notions de chimie organique. Un autre merci très

sincère à tous mes amis qui ont su me remonter le moral quand il le fallait et pour leurs appuis et encouragements constants. Finalement, je voudrais remercier mon père, un être exceptionnel qui croît en moi et pour lequel je serai toujours présente.

J'aimerais par le fait même remercier le Fonds québécois de la recherche sur la nature et les technologies (FQRNT) pour m'avoir accordé une bourse d'excellence de maîtrise en recherche et le Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG) pour m'avoir octroyé une bourse d'études supérieures du Canada (BESC).

TABLES DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES	viii
LISTE DES TABLEAUX	xiii
LISTE DES ABRÉVIATIONS ET SIGLES	xiv
LISTE DES SYMBOLES	xvi
RÉSUMÉ.....	xviii

CHAPITRE I

INTRODUCTION	1
1.1 INTRODUCTION	1
1.2 LES NANOTECHNOLOGIES	1
1.3 L'ADSORPTION DE MONOCOUCHE AUTO-ASSEMBLÉES	3
1.4 LES POLYMÈRES ORGANIQUES CONDUCTEURS	4
1.5 LES CAPTEURS CHIMIQUES	6
1.6 BUTS DE LA RECHERCHE	9
1.7 STRUCTURE DU MÉMOIRE	11
1.8 RÉFÉRENCES	12

CHAPITRE II

THÉORIE ET PARTIE EXPÉRIMENTALE	17
2.1 INTRODUCTION	17

2.2	FORMATION DE MONOCOUCHEs DE THIOLs AUTO- ET ÉLECTROASSEMBLÉES SUR L'OR.....	18
2.2.1	Principe de la chimisorption	18
2.2.2	Électroformation du lien S-Au.....	19
2.3	MÉTHODES D'ANALYSE ÉLECTROCHIMIQUES	21
2.3.1	Voltampérométrie cyclique (VC).....	21
2.3.2	Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	27
2.4	MÉTHODES D'ANALYSE SPECTROSCOPIQUES.....	34
2.4.1	Spectroscopie infrarouge de réflectance-absorbance à modulation de phase (PM-IRRAS)	34
2.4.2	Spectroscopie de photoélectron-X (XPS).....	38
2.5	CALCULS PAR MODÉLISATION MOLÉCULAIRE GAUSSIAN®	98
	42
2.6	PRÉPARATION DES ÉLECTRODES D'OR.....	44
2.6.1	Monocristal d'or (111)	44
2.6.2	Films d'or.....	48
2.7	RÉFÉRENCES	49

CHAPITRE III

	DÉPOSITION SPONTANÉE DES MONOCOUCHEs D'ARYLTHIOLs ET D'ARYLTHIOPHÈNETHIOLs SUR UN SUBSTRAT D'OR (111).....	53
3.1	INTRODUCTION	53
3.2	DÉPOSITION SPONTANÉE DES MONOCOUCHEs ARYLTHIOLs ET D'ARYLTHIOPHÈNES	55
3.3	CARACTÉRISATION DES MONOCOUCHEs PAR PM-IRRAS	61
3.4	CARACTÉRISATION DES MONOCOUCHEs PAR SIE	62
3.5	CONCLUSION.....	66

3.6	RÉFÉRENCES	67
-----	------------------	----

CHAPITRE IV

ÉLECTRODÉPOSITION DES MONOCOUCHEs D'ARYLTHIOLS ET D'ARYLTHIOPHÉNETHIOLS SUR UN SUBSTRAT D'OR..... 70

4.1	INTRODUCTION	70
4.2	DÉPOSITION OXYDATIVE DES MONOCOUCHEs ARYLTHIOLS ET D'ARYLTHIOPHÉNETHIOLS	72
4.3	CARACTÉRISATION DES MONOCOUCHEs PAR SIE	82
4.4	CARACTÉRISATION DES MONOCOUCHEs POLYMÉRISABLEs PAR LA XPS.....	85
4.5	CONCLUSION.....	90
4.6	RÉFÉRENCES	91

CHAPITRE V

FORMATION DE MULTICOUCHE DE *p*-DITHIOPHÉNOL ET POLYMÉRISATION DE SURFACE D'ARYLTHIOPHÉNETHIOLS SUR UN SUBSTRAT D'OR (111) 95

5.1	INTRODUCTION	95
5.2	ÉLECTROPOLYMÉRISATION OXYDATIVE DE LA MONOCOUCHE DE <i>p</i> -DTP	97
5.3	CARACTÉRISATION DE LA MULTICOUCHE DE <i>p</i> -DTP PAR LA XPS	106
5.4	ÉLECTROPOLYMÉRISATION OXYDATIVE DE LA MONOCOUCHE DE 3TPT ET DE 3TBT	108
5.5	CARACTÉRISATION DES MONOCOUCHEs DE 3TPT ET DE 3TBT ÉLECTROPOLYMÉRISÉEs PAR LA XPS.....	119

5.6	CONCLUSION.....	123
5.7	RÉFÉRENCES.....	125

CHAPITRE VI

POLYMÉRISATION D'ARYLTHIOPHÉNETHIOLS ADSORBÉS SUR UN SUBSTRAT D'OR (111) AVEC UN THIOPHÈNE EN SOLUTION 130

6.1	INTRODUCTION.....	130
6.2	ÉLECTROPOLYMÉRISATION OXYDATIVE DES MONOCOUCHE DE 3TPT ET DE 3TBT AVEC LE 3ACNT.....	131
6.3	CARACTÉRISATION DES MONOCOUCHE DE 3TPT ET DE 3TBT MODIFIÉES OXYDATIVEMENT EN PRÉSENCE DE 3ACNT PAR LA XPS.....	136
6.4	CONCLUSION.....	145
6.5	RÉFÉRENCES.....	146

CHAPITRE VII

CONCLUSION 149

7.1	ADSORPTION DES ARYLTHIOLS ET DES ARYLTHIOPHÉNETHIOLS.....	149
7.2	POLYMÉRISATION DE SURFACE.....	150

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 :	Schématisation d'un capteur chimique traditionnel. La sensibilité est exprimée en fonction de la constante d'équilibre : $K(eq) = \frac{[récepteur\ lié]}{[récepteur\ non - lié][analyte]}$. Tirée de la référence [59].	7
Figure 1.2 :	Schématisation d'un capteur chimique ayant des récepteurs de type "fils moléculaires" en série. L'amplification est due au système collectif de réponse. Tirée de la référence [59].	8
Figure 2.1 :	Représentation schématique de la désorption réductive d'une monocouche de thiols à une différence de potentiel fixe ($\Phi^M - \Phi^S$). La désorption se passe en trois étapes : 1- redistribution des ions de l'électrolyte à la surface; 2- transfert d'électrons; 3- désorption des molécules de thiols réduites. Les sites actifs de création de trous peuvent provenir de (a) désordre local de conformation des molécules, de (b) défauts sur la surface métallique. Tirée de la référence [5].	20
Figure 2.2 :	Schéma de la cellule électrochimique à trois électrodes utilisée pour effectuer les mesures électrochimiques. Copiée avec la permission de Georgie Lazarov, B.sc. chimie.	24
Figure 2.3 :	Schéma des thiols étudiés.	26
Figure 2.4 :	Circuit électrique équivalent de Randles.	28
Figure 2.5 :	Courbe de Nyquist pour une cellule de Randles.	29
Figure 2.6 :	Modèle de la région de la double couche à l'interface métal/solution. Tirée de la référence [22].	31
Figure 2.7 :	Relation mathématique permettant de calculer l'angle d'inclinaison (θ) des molécules sur la surface d'or par rapport à la normale N; où l est la longueur calculée de la molécule, d l'épaisseur de la monocouche calculée par l'équation 2.6. ...	33

- Figure 2.8 :** Vecteur électrique (E) incident (i) et réfléchi (r) de la radiation IR polarisée *p*- et *s*- sur une surface métallique. Tirée de la référence [25] p. 41..... 35
- Figure 2.9 :** Montage optique a) et électronique b) du spectrophotomètre PM-IRRAS. Tirée de la référence [26] p. 22..... 37
- Figure 2.10 :** Vue de dessus d'une couche d'alcanethiols ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° (cercles remplis) sur une surface d'or (111) (cercle vide). Les atomes de soufre sont adsorbés sur un site à trois. 44
- Figure 2.11 :** Voltampérogramme cyclique de la formation et de la réduction de l'oxyde à la surface du monocristal d'or (111) dans une solution de 0,1 M KOH, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ 46
- Figure 2.12 :** Voltampérogramme cyclique de la formation et de la réduction de l'oxyde à la surface du monocristal d'or (111) dans une solution de 0,1 M HClO₄, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ 47
- Figure 2.13 :** Voltampérogramme cyclique de l'UPD du plomb sur l'or (111) : Pb(ClO₄)₂ 5 mM / 0,1 M HClO₄, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ 48
- Figure 3.1 :** Arrangement calculé d'énergie minimum pour un modèle de thiol aromatique. Vue de dessus de l'arrangement en arêtes de poisson. Seulement les molécules dans une cellule unitaire sont présentées. Tirée de la référence [4]..... 54
- Figure 3.2 :** Désorption réductive des TP déposés spontanément : 0,5 M KOH; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ 56
- Figure 3.3 :** Mécanisme de la croissance d'un centre de défaut. a) Bris des interactions intermoléculaires afin que les thiols réduits puissent diffuser hors de la surface de l'électrode. b) Réduction des prochains thiols lorsque les premiers sont déplacés. c) Réduction des thiols à la saillie d'un centre de défaut. Tirée de la référence [1]. 57
- Figure 3.4 :** Représentation de l'HOMO du a) Thiophénolate et du b) Benzylthiolate dans des conditions solvatées (eau); corrélation avec les structures optimisées correspondantes; Gaussian 98, HF, 6-31G, modèle de solvation ($\epsilon = 78,39$) I-PCM..... 60

- Figure 3.5 :** Voltampérogramme cyclique de l'électrode d'or modifiée par le TP dans une solution de 0,01 M NaF, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ 63
- Figure 4.1 :** Représentation des phénomènes d'adsorption et de désorption électrochimique de thiols sur le monocristal d'or (111), exemple présenté pour la molécule de 3TPT. Copiée avec la permission de Georgie Lazarov, B.Sc. chimie. 71
- Figure 4.2 :** Voltampérogramme cyclique de l'adsorption oxydative et de la désorption réductive des molécules de TP à la surface d'or (111); 5 mM TP / [0,5 M KOH / H₂O : EtOH 1 :1], $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ 73
- Figure 4.3 :** Désorption réductive après application du potentiel oxydatif (-0,5 V vs ECS) pendant quinze minutes (1^{er} cycle). Adsorption et désorption des TP à la surface d'or (111) (2^e cycle); 5 mM TP / [0,5 M KOH / H₂O : EtOH 1 :1], $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ 77
- Figure 4.4 :** Relation entre les taux de recouvrement des monocouches de 3TPT et de 3TBT et le temps de déposition potentiostatique à un potentiel de -0,5 V vs ESC ; 5 mM composés / 0,5 M KOH..... 79
- Figure 4.5 :** Représentation de l'HOMO du a) 3TPThiolate et du b) 3BTThiolate dans des conditions solvatées (eau); corrélation avec les structures optimisées correspondantes; Gaussian 98, HF, 6-31G, modèle de solvation ($\epsilon = 78,39$) I-PCM..... 81
- Figure 4.6 :** Spectres XPS des niveaux S 2p des monocouches électrodéposées potentiostatiquement sur un substrat d'or (111) de a) *p*-DTP, b) 3TPT et c) 3TBT..... 86
- Figure 4.7 :** Spectre XPS des niveaux S 2p de la monocouche de 3TPT adsorbée spontanément sur un substrat d'or (111)..... 89
- Figure 5.1 :** Voltampérogramme cyclique de l'oxydation de la monocouche de *p*-DTP sur l'or (111); 5 mM *p*-DTP / [0,5 M KOH / H₂O : EtOH 1 :1], $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ 98
- Figure 5.2 :** Voltampérogramme cyclique de l'oxydation de la monocouche de *p*-DTP sur l'or (111) en absence de *p*-DTP; 0,5 M KOH / H₂O : EtOH 1 :1, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ 100

- Figure 5.3 :** Voltampérogramme cyclique de la désorption graduelle de la monocouche de *p*-DTP sur l'or (111) par oxydation de celle-ci; 0,5 M KOH / H₂O : EtOH 1 :1, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ 102
- Figure 5.4 :** Voltampérogramme cyclique de l'oxydation de la monocouche de *p*-DTP sur l'or (111); 5 mM *p*-DTP / [0,5 M KOH / H₂O : EtOH 1 :1], $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Différentes bornes de potentiel anodiques..... 104
- Figure 5.5 :** Spectre XPS des niveaux S 2p du film oxydé de *p*-DTP électrodéposées potentiostatiquement sur un substrat d'or (111)..... 106
- Figure 5.6 :** Adsorption et polymérisation oxydative de la monocouche de *p*-DTP afin de former une multicouche..... 107
- Figure 5.7 :** Voltampérogrammes cycliques de l'oxydation des monocouches de a) 3TPT et b) 3TBT adsorbées sur l'or (111); 0,5 M Bu₄NBF₄ / ACN, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ 109
- Figure 5.8 :** Schéma de l'électropolymérisation oxydative de la monocouche de 3TPT : $n = 0$ et de 3TBT : $n = 1$ et de la formation oxydative d'une monocouche d'oligomère. 111
- Figure 5.9 :** Voltampérogramme cyclique de la désorption réductive de la monocouche oxydée de 3TPT sur l'or (111) ; 0,5 M KOH, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ 113
- Figure 5.10 :** Optimisation de la structure d'un dimère de 3TPT ; Gaussian 98, HF, 6-31G. 116
- Figure 5.11 :** Mécanisme probable de la polymérisation oxydative des unités thiophènes adsorbées par l'intermédiaire de radicaux cations (seulement les unités polymérisables sont schématisées, le reste de la molécule est représenté par le groupement R). 117
- Figure 5.12 :** Calcul de charges (Milliken) sur a) une molécule de thiophène neutre et sur b) un radical cation de thiophène dans des conditions solvatées (ACN); Gaussian 98, HF, 6-31G, modèle de solvation ($\epsilon = 36,64$) I-PCM. 118

- Figure 5.13 :** Spectres XPS des niveaux S 2p des monocouches électropolymérisées sur un substrat d'or (111) de a) 3TPT et de b) 3TBT. 120
- Figure 6.1 :** Voltampérogrammes cycliques des monocouches de a) 3TPT et de b) 3TBT électroadsorbées sur l'or (111) en présence de 5mM de 3ACNT; 0,5 M Bu₄NBF₄ / ACN, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ 132
- Figure 6.2 :** Voltampérogramme cyclique de la polymérisation des molécules de 3ACNT sur l'or (111); 0,5 M Bu₄NBF₄ / ACN, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ 134
- Figure 6.3 :** Voltampérogrammes cycliques de la monocouche modifiée de 3TBT électroadsorbées sur l'or (111) par le 3ACNT; a) balayage entre -1,0 V et 0,0 V et b) balayage entre -1,0 V et 0,5 V; 5mM 3ACNT+0,5 M Bu₄NBF₄ / ACN, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$. 135
- Figure 6.4 :** Schéma de la structure des polymères probables lors de l'électropolymérisation entre les adsorbats et le 3ACNT ; 3TPT : $n = 0$ et de 3TBT : $n = 1$ (voir explication ci-après).. 138
- Figure 6.5 :** Mécanisme probable de la polymérisation oxydative des unités thiophènes avec le 3TACN en solution. 140
- Figure 6.6 :** Calcul de charges (Milliken) sur la molécule de 3TBT polymérisée avec le 3ACNT; Gaussian 98, HF, 6-31G. 141

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3.1 :	Taux de recouvrements des monocouches adsorbées spontanément d'arylthiols et d'arylthiophénethiols; moyenne d'au moins six essais.....	58
Tableau 3.2 :	Nombre d'onde de la bande d'élongation du cycle aromatique des monocouches de thiols adsorbés sur un substrat d'or (111)	62
Tableau 3.3 :	Caractérisation des monocouches déposées spontanément par SIE; moyenne d'au moins six essais	64
Tableau 4.1 :	Taux de recouvrement des différentes monocouches de thiols aromatiques sur l'or (111) déposées par balayage linéaire oxydatif, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; moyenne d'au moins six essais	74
Tableau 4.2 :	Taux de recouvrement de thiols aromatiques sur l'or (111) déposés potentiostatiquement (-0,5 V vs ESC) pendant 15 minutes, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; moyenne d'au moins six essais....	78
Tableau 4.3 :	Caractérisation des monocouches électrodéposées potentiostatiquement par SIE; moyenne d'au moins six essais	82
Tableau 4.4 :	Valeurs d'énergie de liaison (EL) pour les pics relatifs aux deux types de soufre des monocouches de p-DTP, 3TPT et de 3TBT électrodéposées potentiostatiquement sur un substrat d'or (111)	87
Tableau 5.1 :	Valeurs d'énergie de liaison (EL) pour les pics relatifs aux types de soufre des monocouches de 3TPT et de 3TBT électropolymérisées sur un substrat d'or (111).....	121

LISTE DES ABRÉVIATIONS ET SIGLES

3ACNT	3-acétonitrilethiophène
3TBT	4-(thièn-3-yl)benzylthiol
3TPT	4-(thièn-3-yl)benzènthiol
ACN	Acétonitrile
BT	Benzylthiol (Benzylmercaptan)
Bu ₄ NBF ₄	Tétrabutylammonium tétrafluoroborate
DPT	Diphénylthiol
EL	Énergie de liaison
ESC	Électrode saturée au calomel
EtOH	Éthanol
HF	Hartree Fock
IHP	Inner Helmholtz plan (Plan interne d'Helmholtz)
I-PCM	Isodensity polarizable continuum model (Modèle continu de l'isodensité polarisable)
IR	Spectroscopie infrarouge
IRRAS	Infrared reflection absorption spectroscopy (Spectroscopie infrarouge de réflectance-absorbance)
OA	Orbitale atomique
OHP	Outer Helmholtz plan (Plan externe d'Helmholtz)
OM	Orbitale moléculaire

PM-IRRAS	Polarization-modulated infrared reflection absorption spectroscopy (Spectroscopie infrarouge de réflectance-absorbance à modulation de phase)
PZC	Potential of zero charge (Potentiel de charge nulle)
<i>p</i> -DTP	<i>p</i> -dithiophénol
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SAMs	Self assembled monolayers (Monocouches auto-assemblées)
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique
TP	Thiophénol
UPD	Under potential deposition (Déposition sous nernstienne)
VC	Voltampérométrie cyclique
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy (Spectroscopie de photoélectron-X)

LISTE DES SYMBOLES

A	Aire de surface électroactive
Å	Angström
C_{DL}	Capacité de la double couche électrique à l'interface électrode/solution
d	Épaisseur du film
E	Différence de potentiel
E_{pa}	Potentiel de pic anodique
E_{pc}	Potentiel de pic cathodique
E_0	Énergie totale de la molécule neutre dans l'état fondamental
E_+^*	Énergie totale de l'ion moléculaire dans l'état excité
\bar{e}	Électron
F	Constante de Faraday
H	Opérateur Hamiltonien
h	Constante de Plank
I	Courant
i	Densité de courant
k	Constante de vitesse
M_o	Molécule neutre isolée
M_+^*	Ion moléculaire excité
n	Nombre de moles
Q	Charge
R_p	Résistance de transfert de charge à l'interface électrode/solution
R_{tc}	Résistance de transfert de charge
R_Ω	Résistance de la solution entre l'électrode de travail et l'électrode de référence

s	Seconde
v	Vitesse de balayage
Z	Impédance
α	Coefficient de transfert
Γ	Taux de recouvrement
ϵ_0	Permittivité du vide
ϵ_r	Constante diélectrique du milieu
η	Surtension
θ	Angle d'inclinaison des molécules sur la surface d'or
λ	Longueur d'onde
ν	Fréquence de l'onde
ν_{as}	Élongation asymétrique
ν_s	Élongation symétrique
Ψ	Fonction d'onde de la position des particules dans la molécule

RÉSUMÉ

De nouveaux arylthiophènes, soit le 4-(thièn-3-yl)benzèthiol (3TPT) et le 4-(thièn-3-yl)benzylthiol (3TBT) ont été synthétisés, électrodéposés et électropolymérisés sur un substrat d'or. L'objectif de ce projet était de former des monocouches organiques conjuguées dont la conductivité serait modulée par un événement de reconnaissance moléculaire (par l'utilisation de bioconjugués) ou atomique (tel que la complexation de métaux divalents avec des groupements carboxylates).

Des arylthiols, soit le thiophénol (TP), le diphenylthiol (DPT) et le *p*-dithiophénol (*p*-DTP) ont été utilisés comme composés modèles afin de mettre au point une méthode de déposition électrochimique efficace générant des monocouches complètes et organisées. Le *p*-DTP a été utilisé comme modèle dans le transport électronique à cause de la délocalisation des électrons- π dans le système aromatique et aussi de par sa possibilité de former des fils moléculaires. L'électrodéposition oxydative de ces arylthiols et arylthiophénethiols génère un taux de recouvrement élevé et reproductible comparativement à l'adsorption spontanée. Des études XPS ont suggérées que l'adsorption des arylthiophénethiols se fait par le soufre lié au noyau benzène tandis que le soufre du thiophène demeure libre. Dans le cas du *p*-DTP où il y a présence de deux soufres aromatiques, les études XPS indiquent que seulement un des deux soufres est lié à la surface. L'ajout d'une fonction méthylène d'espacement entre le noyau aromatique et la fonction d'ancrage thiol augmente la libre rotation des molécules et génère des taux de recouvrement plus élevés.

Les monocouches électrodéposées de *p*-DTP se polymérisent linéairement de manière à former des fils moléculaires d'environ six unités. Les monocouches de 3TPT et de 3TBT ont été polymérisées oxydativement et efficacement par les carbones en alpha du soufre du thiophène. Dans ce type de polymère de surface, les électrons peuvent voyager autant perpendiculairement et parallèlement à la surface conductrice grâce au système totalement conjugué. Une copolymérisation mixte a aussi été faite, c'est-à-dire entre les unités adsorbées et un thiophène fonctionnalisé en solution, soit le 3-acétonitrilethiophène (3ACNT). Les résultats XPS indiquent que ce type de copolymérisation de surface forme des fils moléculaires ce qui contraste avec ce qui a été observé pour polymérisation entre les adsorbats.

Mots clés : nanotechnologies, chimie interfaciale, électropolymérisation, spectroscopie, thiophènes, monocouches organiques conductrices.

CHAPITRE I

INTRODUCTION

1.1 INTRODUCTION

Ce projet consiste à fabriquer un capteur chimique à l'aide d'une monocouche polymérisée de molécules organiques conductrices et fonctionnalisées sur un substrat d'or. Ce chapitre se veut un survol de la littérature sur les nanotechnologies, les monocouches auto-assemblées, les polymères conducteurs et les capteurs chimiques. La problématique du projet ainsi que les objectifs sont aussi exposés. Finalement, la structure du mémoire est décrite à la fin de ce chapitre.

1.2 LES NANOTECHNOLOGIES

Depuis le début des années 1990, le développement des nanotechnologies connaît une progression fulgurante. Certains avancent même que nous sommes passés de l'ère de l'industrialisation à l'ère de la miniaturisation. Cette tendance a été provoquée principalement par l'arrivée des ordinateurs; l'industrie et le marché demandant qu'ils soient toujours de plus en plus petits tout en étant de plus en plus performants. Cette tendance s'est ensuite propagée à tous les domaines des hautes technologies comme les télécommunications, l'électronique, la robotique, les sciences biologiques et bien d'autres.

Deux caractéristiques définissent principalement les nanotechnologies, il faut qu'une dimension de l'espace soit de l'ordre du nanomètre et que les propriétés qui en découlent soient spécifiques à sa taille. Ainsi, les nanotechnologies peuvent se diviser en plusieurs catégories. Les nanostructures trouvent de nombreuses applications comme capteurs chimiques, membranes et en électronique moléculaire. Les nanomatériaux tels que les nanotubes de carbone visent entre autres le développement d'un système de stockage de l'hydrogène tandis que d'autres nanomatériaux peuvent s'inscrire dans la classe des semi-conducteurs ou servir de catalyseur de grande surface pour des réactions spécifiques. Enfin la catégorie des nanomachines trouvent des applications dans le domaine de la robotique. Cette recherche de structures organisées a amenée la communauté scientifique de plusieurs domaines à développer de nouvelles méthodes rendant accessible la fabrication de ces structures complexes de taille extrêmement petite.

La chimie de surface est un domaine des nanotechnologies en constante progression depuis plusieurs années puisque cette branche de la chimie rend accessible la fabrication de structures de taille moléculaire de plus en plus complexes et organisées. La chimie de surface est définie principalement comme l'étude et le contrôle de la formation de monocouches, de films ou de polymères organiques à la surface d'un substrat solide, ainsi que la caractérisation des molécules adsorbées à sa surface. Les monocouches organiques formées à la surface d'un substrat ont en général seulement quelques nanomètres d'épaisseur et ont la caractéristique de pouvoir passer d'un état conducteur à un état semi-conducteur ou isolant. Leurs propriétés électroniques peuvent être aussi variées en changeant les substituants sur les systèmes conjugués, en l'occurrence aromatique [1]. Les avantages d'utiliser ce type de monocouches sont bien certainement leurs tailles

réduites et leurs synthèses adaptables à faible coût ainsi que la masse des dispositifs fabriqués [2].

1.3 L'ADSORPTION DE MONOCOUCHE AUTO-ASSEMBLÉES

Les honneurs de l'origine de ce domaine de recherche reviennent à Irving Langmuir et Katharine Burr Blodgett qui furent les premiers à observer l'adsorption de molécules organiques à la surface de métaux tels que le tungstène et le platine pour former des couches minces adsorbées physiquement. Leurs travaux en chimie de surface furent récompensés par le prix Nobel de chimie en 1932 [3]. Depuis, de nombreux travaux ont été faits et d'autres sont encore en cours quant aux phénomènes d'adsorption de molécules sur différentes surfaces pour former des couches minces ou monocouches auto-assemblées (SAMs pour **Self Assembled Monolayers**) ainsi que leurs caractérisations.

Les premiers travaux publiés retraçant la formation de couches minces auto-assemblées formées de molécules bien orientées et compactes adsorbées chimiquement sont probablement ceux de Bigelow *et al.* [4]. La découverte de la formation de SAMs à partir de molécules ayant une fonction thiol à une surface d'or revient à Nuzzo et Allara [5] qui ont observés la formation de monocouches de disulfides organiques sur l'or. Les molécules organiques peuvent donc être greffées par le biais de liaisons chimiques à un substrat d'or.

Ces monocouches peuvent être utilisées, par exemple, comme couche de passivation sur une surface métallique pour en diminuer la corrosion. Il a été démontré qu'une monocouche de thiols densément adsorbés peut bloquer

les réactions électrochimiques et effectivement réduire le taux de corrosion [6-10]. Ces monocouches peuvent aussi être utilisées pour l'adsorption sélective de protéines. En effet, Prime et Whitesides [11] ont utilisé la sélectivité moléculaire de la surface pour étudier l'adsorption de protéines via une co-adsorption d'alcanethiols terminés par un groupement hydrophilique. La surface peut être ainsi construite pour rejeter ou accepter l'adsorption de protéines.

Un autre exemple d'application est la fabrication de capteur chimique [12]. Par exemple, une monocouche d'acide mercaptopropionique a été utilisée comme biocapteur pour interagir sélectivement avec le groupement lysine du Cytochrome c [13,14]. Cette monocouche de thiols fonctionnalisés a aussi été utilisée dans la détection électrochimique de la dopamine [15]. Ce type d'application a été aussi introduit avec des monocouches d'alcanethiols fonctionnalisés par des groupements hydroxyles [16-20].

Plus récemment, les thiols aromatiques ayant différents substituants et groupements terminaux ont été extensivement étudiés [21-33]. En plus de leur rigidité supplémentaire due au cycle aromatique, l'avantage principal est leur potentiel à former des fils moléculaires. Ces molécules conjuguées sont conductrices, donc peuvent passer d'un état conducteur à un état isolant par un simple évènement diminuant leur conductivité (cf. voir points suivants).

1.4 LES POLYMÈRES ORGANIQUES CONDUCTEURS

Les polymères organiques conducteurs font partie d'une nouvelle classe de matériaux qui ont été introduits dans les dispositifs électroniques et optiques [34-36]. Les polymères conducteurs fabriqués à partir de noyaux aromatiques

tels que le thiophène, le pyrrole et l'aniline sont utilisés dans plusieurs applications vu leurs propriétés optiques et électroniques de même que pour leur robustesse [37]. Ces matériaux sont aussi utilisés dans le nouveau champ de plus en plus populaire de l'électronique moléculaire [38,39]. Pour ces nouvelles applications, il est nécessaire de former des monocouches ou des films constitués de quelques couches ordonnées. Des monocouches de thiophènes [40,41], de pyrroles [42,43] et d'aniline [44] ont été déjà fabriquées dans cette optique et la polymérisation à la surface de ces groupements aromatiques a aussi déjà été observée [41,43,44].

Afin d'induire une forte adsorption de ces molécules sur les substrats, des groupements d'ancrage constitués d'alkylthiols ont été greffés sur les entités thiophènes [45-49] et pyrroles [42,43]. Ces groupements d'ancrage augmentent ainsi le taux de recouvrement des monocouches adsorbées produisant une meilleure efficacité d'électropolymérisation. Peng *et al.* et De Boer *et al.* [50,51] ont rapporté l'adsorption et l'électropolymérisation sur l'or d'une série de thiophène ayant un groupement thiol directement attaché à l'unité thiophène.

Un groupement d'ancrage constitué d'arylthiols comparativement à des alkylthiols peut être d'un intérêt important dans la mesure où il amène à un meilleur contact électronique entre le thiophène et le substrat. De plus, les polymères d'arylthiophènes peuvent être dopés *n*- ou *p*- à cause de l'augmentation de la conjugaison produit par les groupements phényles [52,53].

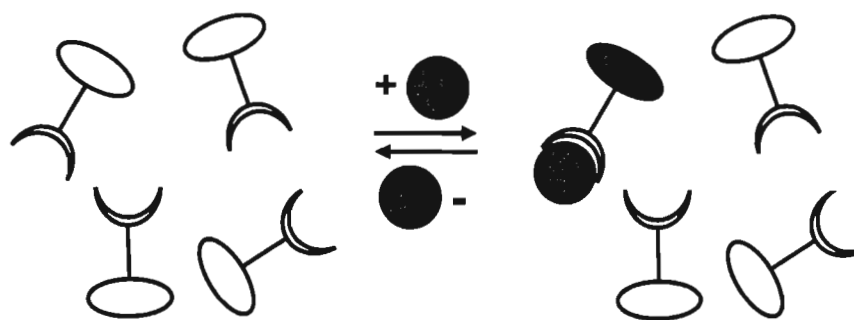
Les polythiophènes et leurs dérivés sont considérés comme un modèle pour l'étude du transport de charge dans les polymères conducteurs dans un état fondamental non-dégénéré. De plus, les matériaux à base de polythiophènes

sont stables thermiquement dans leurs états dopés et non dopés. Cette versatilité structurale amène à de multiples applications comme matériaux d'électrode, semi-conducteurs organiques et dans la fabrication de capteurs chimiques.

1.5 LES CAPTEURS CHIMIQUES

Un capteur chimique est un dispositif moléculaire conçu pour détecter une molécule spécifique ou une classe de molécules [54,55]. Les recherches dans ce champ ont considérablement avancées ces dernières années avec l'avènement de diverses méthodes de détection et des nouveaux développements dans le domaine de la reconnaissance moléculaire. L'élaboration d'un capteur chimique implique quatre grandes étapes, soit le développement d'un matériel chimique interfacial sensible, l'intégration de ce matériel à un système de transduction, la conception d'un algorithme de reconnaissance moléculaire et finalement l'assemblage du système [56]. Le système de transduction du signal le plus communément utilisé à ce jour est basé sur des méthodes optiques [57], électriques ou par des procédés potentiométriques ou ampérométriques [58].

Un capteur chimique est composé de deux éléments fonctionnels, soit d'un récepteur et un groupement permettant la signalisation (cf. figure 1.1). Lorsque l'équilibre entre l'analyte et le récepteur est rapide, le capteur produit une réponse en temps réel qui varie en fonction de la concentration de l'analyte. La sensibilité de détection est déterminée tant par l'habileté de traduire le signal que par la constante d'association du complexe récepteur-analyte.



Création d'un récepteur lié
Changement dans une propriété mesurable

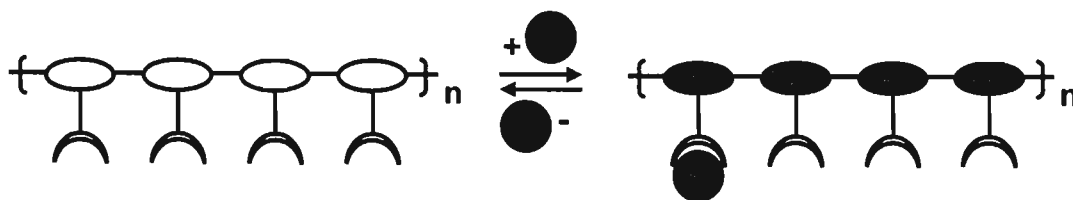
Figure 1.1 : Schématisation d'un capteur chimique traditionnel. La sensibilité est exprimée en fonction de la constante d'équilibre :

$$K(eq) = \frac{[\text{récepteur lié}]}{[\text{récepteur non-lié}][\text{analyte}]} \text{. Tirée de la référence [59].}$$

L'approche conventionnelle pour obtenir une constante d'association élevée est au préalable de concevoir une haute organisation des récepteurs qui ne cause pas de pénalité au niveau entropique vu le phénomène de complexation. Le côté moins intéressant de cette approche est que la préorganisation et les constantes d'association élevées résultent généralement en une cinétique de dissociation lente. Un capteur chimique avec une cinétique de dissociation lente ou une réponse irréversible ne peut donner une réponse en temps réel et n'est pas très utile. Le dispositif idéal doit aussi avoir la qualité d'être réversible, par des méthodes chimiques, électrochimiques, photochimiques ou des événements physiques. Cependant, cette propriété a le désavantage d'introduire une complexité additionnelle dans l'élaboration de ce type de capteur.

Dans le but d'augmenter la sensibilité du capteur chimique, un système de récepteurs en série peut être utilisé (cf. figure 1.2). En effet, Swager [59] a montré que la construction de récepteurs à l'aide de fils moléculaires

(polyrécepteurs) amène à une méthode universelle pour amplifier le signal relativement à un capteur basé sur l'association d'un analyte avec un récepteur (monorécepteur) (i.e. figure 1.1). Le concept de fils moléculaires est relié à celui de polymères conducteurs. L'extension du système conjugué du polymère augmente ainsi le transport électronique.



Seulement une fraction des sites occupés est requise

Figure 1.2 : Schématisation d'un capteur chimique ayant des récepteurs de type "fils moléculaires" en série. L'amplification est due au système collectif de réponse. Tirée de la référence [59].

Afin d'obtenir l'amplification souhaitée, il faut que l'assemblage de polyrécepteurs utilise un système de réponse collectif. Les propriétés de transport reflètent les caractéristiques de la masse du système et ont une dépendance exponentielle. Ces propriétés sont dramatiquement influencées par de petits nombres d'évènements provenant du lien récepteur-analyte. Ce phénomène peut être observé par la figure 1.2. où l'assemblage des molécules réceptrices est faite à partir de fils moléculaires capables de transporter le courant. Si un lien avec l'analyte produit un élément résistif dans le fil, alors tous les électrons voyageant dans le fil moléculaire auront plus de difficulté à atteindre l'électrode. Dans ce cas, le transport d'électrons conducteur peut être réduit par seulement un simple évènement liant. Ce processus dans lequel un simple évènement influence plusieurs autres provoque ainsi une augmentation du signal. Il y aussi un effet d'amplification dû au fait que les constantes de liaison de tous les récepteurs sont additives.

La constante de liaison effective peut être vraiment élevée dans un système de polyrécepteurs lorsque la réversibilité est maintenue.

1.6 BUTS DE LA RECHERCHE

Dans cette recherche, deux types d'arylthiols ont été utilisés pour développer une méthode électrochimique afin de former des films qui peuvent être polymérisés. Le premier type d'arylthiols inclut des thiols aromatiques simples, soit le thiophénol (TP), le *p*-dithiophénol (*p*-DTP) et le diphenylthiol (DPT). Ces thiols ont été utilisés afin de mettre au point une méthode de déposition électrochimique efficace générant des monocouches complètes et organisées. De plus, ceux-ci fournissent de l'information sur l'effet de l'aromaticité sur le processus d'électrodéposition. Le *p*-DTP a été utilisé comme composé modèle dans le transport électronique à cause de la délocalisation des électrons- π dans le système aromatique [60-63] et aussi de par sa possibilité de former des fils moléculaires (multicouches) par la formation oxydative du lien S-S entre les dithiols [64-69].

L'électrochimie fournit des conditions oxydatives et réductives modifiables qui peuvent être utilisées pour évaluer la réactivité de ces molécules lorsqu'elles sont adsorbées. Ces informations, relevant du champ de l'électronique moléculaire, fournissent des indications sur la stabilité chimique des molécules aromatiques sous différentes conditions réactionnelles. Une comparaison avec l'adsorption spontanée sera aussi faite. Cette dernière repose principalement sur l'affinité du soufre pour l'or qui favorise la formation du lien S-Au spontanément.

Le deuxième type d'arylthiols est du type arylthiophènethiols, soit le 4-(thièn-3-yl)benzènthiol (3TPT) et le 4-(thièn-3-yl)benzylthiol (3TBT). Ces molécules sont composées d'une unité thiophène greffée à un thiol aromatique. Le choix de cet isomère de position est basé sur le fait que lorsque la fonction thiophène est en position 3, les deux atomes de carbone en alpha du soufre (i.e. du thiophène) se retrouvent presque parallèles à la surface d'or ce qui facilite grandement la polymérisation. Le thiophène servira de monomère dans la formation du polymère tandis que le thiol aromatique servira de point d'ancrage sur le substrat d'or. L'utilisation d'un groupement aromatique comme point d'ancrage présente plusieurs avantages tels qu'un meilleur contact électronique entre le thiophène et le métal ainsi que la possibilité de doper le semi-conducteur grâce à l'aromaticité étendue à toute la molécule [52]. Ces deux avantages sont importants dans le phénomène de semi-conduction. Non seulement les électrons pourront voyager parallèlement à la surface d'or (i.e. à travers le polymère), mais ils pourront aussi voyager perpendiculairement à cette même surface en passant du métal jusqu'au groupement thiophène par l'entremise du groupement aromatique. De plus, la possibilité de doper le polymère semi-conducteur permettra entre autre de modifier sa capacité à conduire le courant en jouant sur la largeur des bandes de conduction et des bandes interdites.

Une étude entre deux types de thiols aromatiques servant de point d'ancrage sur le substrat d'or sera faite. Il sera alors question de faire la distinction entre un phénylthiol et un benzylthiol afin d'évaluer les caractéristiques spécifiques de la fonction d'espacement méthyle tant dans la capacité d'adsorption (i.e. dans la formation d'une monocouche) que dans le potentiel à la polymérisation.

Dans le but de former une monocouche hautement organisée, polymérisable et fonctionnalisée ; une polymérisation mixte sera ensuite tentée avec un thiophène en solution possédant une fonctionnalité d'intérêt. Cette fonctionnalité servira de récepteur dans le but ultime de fabriquer un capteur chimique nanosensible auto-amplifiée comme décrit dans la figure 1.2.

1.7 STRUCTURE DU MÉMOIRE

Ce mémoire rapporte la formation d'un polymère fonctionnalisé de surface généré à partir d'une monocouche d'arylthiophénethiols dans le but d'en faire un capteur chimique nanosensible par des propriétés d'autoamplification du signal généré par un système de réponse collectif.

Le chapitre 2 décrit les procédures expérimentales utilisées pour déposer les monocouches d'arylthiols sur l'or ainsi que pour les polymériser. La théorie relative à chaque technique de caractérisation est aussi expliquée. Le chapitre 3 décrit les résultats ainsi que l'interprétation associée à la déposition spontanée de ces monocouches par des méthodes de caractérisations telles que la voltampérométrie cyclique, la spectroscopie d'impédance électrochimique, la modélisation moléculaire et la spectroscopie infrarouge. La déposition des monocouches par des méthodes électrochimiques sont, quant à elle, expliquée dans le chapitre 4. La polymérisation électrochimique de surface des monocouches de *p*-DTP, de 3TPT et de 3TBT font partie du chapitre 5. Des mécanismes concernant la formation de ces polymères de surface sont aussi proposés, basés entre autres sur les résultats des études électrochimiques et sur les études faites par la spectroscopie de photoélectron-X. Après avoir compris et caractérisés les processus impliqués dans ce type de polymérisation de surface, le

chapitre 6 présente ceux reliés au phénomène de copolymérisation de surface entre les arylthiophénethiols adsorbés et un thiophène fonctionnalisé en solution. Finalement, une brève conclusion est présentée au chapitre 7.

1.8 RÉFÉRENCES

- [1] D.L. Allara, T.D. Dunbar, P.S. Weiss, L.A. Bumm, M.T. Cygan, J.M. Tour, W.A. Reinerth, Y. Yao, M. Kozaki et L. Jones. *Annals of the New York Academy of Sciences*, **852**, 349 (1998).
- [2] M.A. Ratner, B. Davis, M. Kemp, V. Mujica, A. Roitberg et S. Yalirak. *Annals of the New York Academy of Sciences*, **852**, 22 (1998).
- [3] <http://www.nobel.se/chemistry/laureates/1932/langmuir-bio.html>.
- [4] W.C. Bigelow, D.L. Pickett et W.A. Zisman, *Journal of Colloid and Interface Science*, **1**, 513, (1946).
- [5] R.G. Nuzzo et D.L. Allara, *Journal of the American Chemical Society*, **105**, 4481 (1983).
- [6] A. Ulman. *An Introduction to Ultrathin Organic Films : from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press, New York (1991).
- [7] M.D. Porter, T.B. Bright, D.L. Allara et C.E.D. Chidsey. *Journal of the American Chemical Society*, **109**, 3559 (1987).
- [8] J.D. Swalen, D.L. Allara, J.D. Andrade, E.A. Chandross, S. Garoff, J. Israelachvili, T.J. McCarthy, R. Murray, R.F. Pease, K.J. Rabolt, K.J. Wynne et H. Yu. *Langmuir*, **3**, 932 (1987).
- [9] P.E. Labinis et G.M. Whitesides. *Journal of the American Chemical Society*, **114**, 9022 (1992).
- [10] Y. Yamamoto, H. Nishihara et K.J. Aramake. *Journal of Electrochemical Society*, **140**, 436 (1993).
- [11] K.L. Prime et G.M. Whitesides. *Science*, **252**, 1164 (1991).

- [12] J.J. Hickman, D.E. Ofer, P.E. Laibinis, G.W. Whitesides et M.S. Wrighton. *Science*, **252**, 688 (1991).
- [13] S.M. Amador, J.M. Pachence, R. Fischetti, J.P. McCauley, A.P. Smith et J.K. Blasis. *Langmuir*, **9**, 821 (1993).
- [14] R.A. Clark et E.F. Bowden. *Langmuir*, **13**, 559 (1997).
- [15] M.J. Giz, B. Duong et J. Tao, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **465**, 72 (1999).
- [16] M.J. Esplandiú, H. Hagenström et D.M. Kolb. *Langmuir*, **17**, 828 (2001).
- [17] C.E.D. Chidsey et D.N. Loiacono. *Langmuir*, **6**, 682 (1990).
- [18] J.A.M. Sondag-Huethorst et L.G.J. Fokkink. *Langmuir*, **11**, 2237 (1995).
- [19] R.P. Janek et W.R. Fawcett. *Langmuir*, **14**, 3011 (1998).
- [20] R.P. Janek et W.R. Fawcett. *Journal of Physical Chemistry B*, **101**, 8550 (1997).
- [21] R.P. Janek et W.R. Fawcett. *Langmuir*, **14**, 3011 (1998).
- [22] R.P. Janek et W.R. Fawcett. *Journal of Physical Chemistry B*, **101**, 8550 (1997).
- [23] R.W. Zehner et L.R. Sita. *Langmuir*, **13**, 2973 (1997).
- [24] Q. Jin, J.A. Rodriguez, C.Z. Li, Y. DArici et N.J. Tao. *Surface Science*, **425**, 101 (1999).
- [25] A. Ulman, *Accounts of Chemical Research*, **34**, 855 (2001).
- [26] J.F. Kang, A. Ulman, S. Liao, R. Jordan, G. Yang et G.-y. Liu. *Langmuir*, **17**, 95 (2001).
- [27] T. Ishida, H. Fukushima, W. Mizutani, S. Miyashita, H. Ogiso, K. Ozaki et H. Tokumoto. *Langmuir*, **18**, 83 (2002).
- [28] Y.-T. Tao, C.-C. Wu, J.-Y. Eu et W.-L. Lin. *Langmuir*, **13**, 4018 (1997).

- [29] J.F. Kang, S. Liao, R. Jordan et A. Ulman, *Journal of the American Chemical Society*, **120**, 9662 (1998).
- [30] C.A. Szafranski, W. Tanner, P.E. Laibinis et R.L. Garrell. *Langmuir*, **14**, 3570 (1998).
- [31] J.F. Kang, A. Ulman, S. Liao et R. Jordan. *Langmuir*, **15**, 2095 (1999).
- [32] J. Chen, M.A. Reed, A.M. Rawlett et J.M. Tour. *Science*, **286**, 1550 (1999).
- [33] M.A. Reed, J. Chen, A.M. Rawlett, D.W. Peice et J.M. Tour. *Applied Physics Letters*, **78**, 3735 (2001).
- [34] T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer et J.R. Reynolds. *Handbook of Conducting Polymers, Second Edition*, Marcel Dekker, Inc., New York (1998).
- [35] J.H. Eyrroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burns et A.B. Holmes. *Nature*, **347**, 539 (1990).
- [36] H.E. Katz. *Journal of Materials Chemistry*, **7**, 369 (1997). R. D. McCullough. *Advanced Materials*, **10**, 93 (1998).
- [37] R.D. McCullough. *Advanced Materials*, **10**, 93 (1998).
- [38] J.M. Tour. *Molecular Electronics, Commercial Insights, Chemistry, Devices, Architecture and Programming*, World Scientific (2003).
- [49] B. Fabre, G.P. Lopinski et D.D.M. Wayner. *Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 14326 (2003).
- [40] J. Noh, E. Ito, K. Nakajima, J. Kim, H. Lee et M. Hara. *Journal of Physical Chemistry B*, **106**, 7139 (2002).
- [41] M.H. Dishner, P. Taborek, J.C. Hemminger et F.J. Feher. *Langmuir*, **14**, 6676 (1998).
- [42] R.J. Willicut et R.L. McCarley. *Journal of the American Chemical Society*, **116**, 10823 (1994).
- [43] R.J. Willicut et R.L. McCarley. *Langmuir*, **11**, 296 (1995).

- [44] S. Kuwabata, R. Fukuzaki, M. Nishizawa, C.R. Martin et H. Yoneyama. *Langmuir*, **15**, 6807 (1999).
- [45] F. Bucknel, F. Effenberger, C. Yan, A. Golzhauser et M. Grunze. *Advanced Materials*, **12**, 901 (2000).
- [46] H. Ahn, M. Kim, D.J. Sandman et J.E. Whitten. *Langmuir*, **19**, 5303 (2003).
- [47] T. Nakamura, H. Kondoh, M. Matsumoto et H. Nozoye. *Langmuir*, **12**, 5977 (1996).
- [48] E. Ito, M. Yamamoto, K. Kajikawa, D. Yamashita, H. Ishii, Y. Ouchi, K. Seki, H. Okawa et K. Hashimoto. *Langmuir*, **17**, 4282 (2001).
- [49] K. Hashimoto. *Langmuir*, **17**, 4282 (2001).
- [50] Z. Peng et S. Dong. *Langmuir*, **17**, 4904 (2001).
- [51] B. De Boer, H. Meng, D.F. Perepichka, J. Zheng, M.M. Frank, Y.J. Chabal, et Z. Bao. *Langmuir*, **19**, 4272 (2003).
- [52] E. Naudin, N. El Mehdi, C. Soucy, L. Breau et D. Belanger. *Chemical Materials*, **13**, 634 (2001).
- [53] A. Rudge, I. Raistrick, S. Gottesfeld et J.P. Ferraris. *Electrochimica Acta*, **39**, 273 (1994).
- [54] A.W. Czarnik (Ed.). *Fluorescent Chemosensors for Ion and Molecular Recognition*, ACS Symposium Series 538, American Chemical Society, Washington, DC (1993).
- [55] J.-P. Desvergne et A.W. Czarnik (Eds.). *Chemosensors of Ion and Molecular Recognition*, NATO ASI Series, Series C, Kluwer Academic Press, Dordrecht. Vol. 492 (1997).
- [56] R.M. Crooks et A.J. Ricco. *Accounts of Chemical Research*, **31**, 219 (1998).
- [57] T. Hirschfeld, J.B. Callis et B.R. Kowalski. *Science*, **226**, 312 (1984).

- [58] J. Janata. *Principles of Chemical Sensors*, Plenum Press, New York (1989).
- [59] T.M. Swager. *Accounts of Chemical Research*, **31**, 201 (1998).
- [60] T. Vondrak, C.J. Cramer et X.Y. Zhu. *Journal of Physical Chemistry B*, **103**, 8915 (1999).
- [61] M.A. Reed, C. Zhou, C.J. Muller, T.P. Burgin et M.J. Tour. *Science*, **278**, 5336 (1997).
- [62] C.W. Bauschlicher, A. Ricca, N. Mingo et J. Lawson. *Chemical Physics Letters*, **372**, 723 (2003).
- [63] C.K. Wang, Y. Fu et Y. Luo. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **3**, 5017 (2001).
- [64] S.W. Joo, S.W. Han et K.Kim. *Langmuir*, **16**, 5391 (2000).
- [65] W. Azzam, B.I. Wehner, R.A. Fisher, A. Terfort et C. Wöll. *Langmuir*, **18**, 7766 (2002).
- [66] J.M. Tour, L. Jones II, D.L. Pearson, J.J.S. Lamda, T.P. Burgin, G.M. Whitesides, D.L. Allara, A.N. Parikh et S.V. Atre. *Journal of the American Chemical Society*, **117**, 9529 (1995).
- [67] K.V.G.K. Murty, M. Venkataramanan et T. Pradeep. *Langmuir*, **14**, 5446 (1998).
- [68] S.W. Joo, S.W. Han et K. Kim. *Journal of Physical Chemistry B*, **103**, 10831 (1999).
- [69] U. Weckenmann, S. Mittler, K. Nauman et R.A. Fischer. *Langmuir*, **18**, 5479 (2002).

CHAPITRE II

THÉORIE ET PARTIE EXPÉRIMENTALE

2.1 INTRODUCTION

Cette recherche a premièrement pour but de comprendre la chimie du lien soufre-or pour des monocouches organiques polymérisables par l'entremise de plusieurs types de thiols aromatiques. La déposition de ces thiols par deux techniques a été exploitée, soit par l'adsorption spontanée et par la déposition oxydative. Les monocouches ont été caractérisées par différentes techniques qui donnent chacune de l'information importante pour comprendre les paramètres physiques et chimiques qui gèrent ce type d'adsorption. Par la suite, ces expériences ont été mises à profit afin d'électroassembler des monocouches conductrices et polymérisables d'arylthiophénethiols qui seront utilisées ultérieurement dans le développement d'un capteur chimique.

Les monocouches de thiols fonctionnalisés ont des applications intéressantes, notamment comme capteurs chimique. Les multicouches de dithiols peuvent, quant à elles, s'inscrire comme candidates à la polymérisation de manière à former des fils moléculaires. Les fils moléculaires sont des oligomères ou polymères de molécules organiques conjuguées qui transportent les électrons ou les électrons-trous. Les molécules qui ont les caractéristiques pour devenir des fils moléculaires doivent aussi avoir un groupement fonctionnel qui peut s'adsorber (chimisorber) sur un matériau de façon spécifique et un autre pour permettre la croissance verticale.

Ce chapitre expliquera les techniques d'analyse utilisées ainsi que les notions théoriques pertinentes à leurs compréhensions. Les procédures expérimentales seront ensuite décrites pour chaque méthode.

2.2 FORMATION DE MONOCOUCHE DE THIOLS AUTO- ET ÉLECTROASSEMBLÉES SUR L'OR

2.2.1 Principe de la chimisorption

Les monocouches auto-assemblées de thiols sur l'or ont été extensivement étudiées [1]. Le processus d'assemblage est influencé par plusieurs interactions, soit les interactions soufre-substrat, entre les adsorbats et les interactions adsorbat-solution. L'addition de ces interactions gouverne la structure et la croissance de la monocouche sur le substrat. L'adsorption de thiols sur l'or est un phénomène exothermique, donc favorable. Le mécanisme exact de l'adsorption spontanée n'est pas encore clairement compris. Sellers et al. [2] propose la formation d'une demi-mole de dihydrogène lorsqu'il y a adsorption d'un thiol sur l'or. $\frac{1}{2}$



Le soufre s'adsorbe sur l'or de manière préférentielle sur les sites à trois atomes séparés par une distance de cinq angströms [3]. L'adsorption est rapide, mais l'organisation des molécules entre elles est un phénomène lent. Un temps suffisamment long est nécessaire aux molécules adsorbées pour maximiser les interactions entre les adsorbats. De plus, un faible processus endothermique dû aux interactions entre le groupement terminal et le solvant est induit, ces interactions étant dépendantes du solvant utilisé. Dans le cas

d'un groupement terminal soufré, les interactions peuvent être plus importantes étant donné le caractère nucléophile du soufre en comparaison avec l'atome de carbone par exemple.

2.2.2 Électroformation du lien S-Au

Selon l'équation d'Arrhénius, dans le cas de l'électrodéposition et en assumant que le système suit la loi de Nerst, l'équation 2.2 est applicable [4] :

$$k = A' \exp(-\alpha nF\eta) \quad (2.2)$$

où k est la constante de vitesse pour la réaction, A' inclut tout les termes indépendant du potentiel de la théorie de l'état transitionnel, α est le coefficient de transfert, n est le nombre de moles échangées au cours du processus, F est la constante de Faraday (96485 C mol^{-1}) et η est la surtension (V). La surtension est égale à $E - E^\circ$, où E° est le potentiel réversible et α donne de l'information sur la barrière d'activation de transfert d'électrons. Un α de 0, par exemple, indique un état de transition précoce et un α de 1 indique un état de transition tardif. En relation avec l'équation 2.2, plus la surtension sera grande, plus l'adsorption oxydative sera rapide.

La figure 2.1 va permettre de comprendre la désorption réductive des thiols sur une surface métallique.

potentiel à la surface du film organique. Étant donné que les thiols se désorbent en leur forme réduite, un potentiel négatif élevé est requis afin d'induire une désorption électrochimique due à la faible permittivité ionique de la monocouche. Dans le cas d'alcanethiols, plus la longueur de la chaîne alkyl augmente, plus le pic réductif apparaît à des potentiels négatifs. La même explication peut être applicable dans le cas de l'adsorption oxydative.

2.3 MÉTHODES D'ANALYSE ÉLECTROCHIMIQUES

2.3.1 Voltampérométrie cyclique (VC)

Théorie

La voltampérométrie cyclique est une méthode courante pour étudier les processus présents à une électrode [6,7]. C'est une méthode d'analyse dans un état non-stationnaire dans laquelle une surtension est appliquée et le courant est immédiatement mesuré. Le potentiel appliqué varie en fonction du temps selon un signal triangulaire répétitif dépendant du nombre de balayage effectué. Étant donné que le potentiel est balayé selon une certaine vitesse, le courant pourra aussi être porté en graphique en fonction du temps. Le courant mesuré a deux composantes soit celle faradique et celle capacitive, lesquelles sont normalement couplées et difficilement séparables. Le courant faradique résulte d'un transfert d'électron à l'interface solution-électrode, tandis que le courant capacitif est dû à l'accumulation de charge à l'interface électrode-solution et ce sans transfert d'électron. Le courant capacitif est alors dû à la variation de la capacité de la double couche de l'électrode qui est fonction du potentiel lorsqu'une espèce est adsorbée ou désorbée.

La voltampérométrie cyclique est utilisée pour s'assurer de la qualité de la surface de l'électrode d'or (111) et afin de vérifier la pureté des solutions électrolytiques employées. Les voltampérogrammes cycliques indiquent aussi les potentiels auxquels les réactions oxydatives et réductives se produisent. L'intégration de la surface des pics de courant obtenus, en corrigeant pour le courant capacitif, donne accès à la charge (Q) et par la suite au taux de recouvrement (Γ) [8] selon l'équation 2.3. Ceci est possible parce que le courant de pic est en tout point proportionnel à la vitesse de balayage pour une réaction se produisant à la surface. Ceci contraste avec les phénomènes l'oxydo-réduction associés à la diffusion des espèces où le courant est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de balayage. En effet, comme il y a présence de molécules à la surface, la proportionnalité entre i et v est la même que dans le cas d'une capacité pure. Ce fait amène plusieurs traitements de l'adsorption en termes de pseudocapacité. D'après ces informations, il est ainsi possible d'extraire plusieurs propriétés des films déposés.

$$\Gamma = \frac{Q}{nFA} \quad (2.3)$$

où Γ est le taux de recouvrement (mol cm^{-2}), Q est la charge après soustraction de la contribution capacitive (C), n est le nombre d'électrons transférés par molécule adsorbée, F est la constante de Faraday (96485 C mol^{-1}) et A est l'aire de la surface électroactive (cm^2).

Des expériences en mode potentiostatique, c'est-à-dire en mesurant le courant en fonction du temps lorsqu'un potentiel est appliqué, ont aussi été réalisées [9]. Cette technique a été utilisée dans le but d'adsorber les

molécules à la surface pendant un temps plus long que peut générer la déposition par voltampérométrie cyclique.

Partie expérimentale

Les expériences par voltampérométrie cyclique ont été réalisées dans une cellule à trois électrodes (cf. figure 2.2) désaérée avec de l'argon ultrapur (Praxair Canada Inc.) et placée dans une cage de faraday de manière à minimiser le bruit électrique et les interférences magnétiques. Les électrodes de travail sont soit un monocristal d'or (111) (99,999% Engelhard) pour les analyses quantitatives, soit un substrat d'or (Arrandee™) pour les analyses spectroscopiques. Les électrodes de référence sont soit une électrode saturée au calomel (Accumet® Fisher Scientific) pour les mesures dans des solutions électrolytiques aqueuses ou une électrode Ag/Ag^+ [Non-aqueous reference electrode kit, BAS Inc. : 0,01 M AgNO_3 , 0,1 M tétrabutylammonium tétrafluoroborate (Bu_4NBF_4 ; 99% Aldrich Chemical)] dans l'acétonitrile (ACN; >99,8% EMD™ grade HPLC) anhydre pour les mesures dans l'électrolyte organique. L'électrode auxiliaire est un fil d'or enroulé de 0,5 mm de diamètre (99,95% Alfa Aesar). Ces trois électrodes sont connectées à un potentiostat (Electrochemical Interface Solartron SI 1287) qui contrôle le potentiel de l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence et mesure le courant résultant entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire. Les voltampérogrammes cycliques sont enregistrés et comptabilisés par le logiciel Corrware 2.1a et Corrview 2.70 ; Scribner Associates, Inc., 1996 et par le logiciel de traitement graphique Origin ® 7.0 ; Originlab Corporation.

Avant utilisation, la verrerie est trempée dans de l'acide sulfurique concentré (95-98% Fisher Scientific) à chaud pendant une heure afin de détruire les impuretés présentes et ensuite rincée à l'eau déionisée (Milli-Q Plus, Millipore

Corporation). Les accessoires de Teflon® et de Vitton® ont été trempés dans l'acide sulfurique pendant une à deux minutes et rincés à l'eau déionisée.

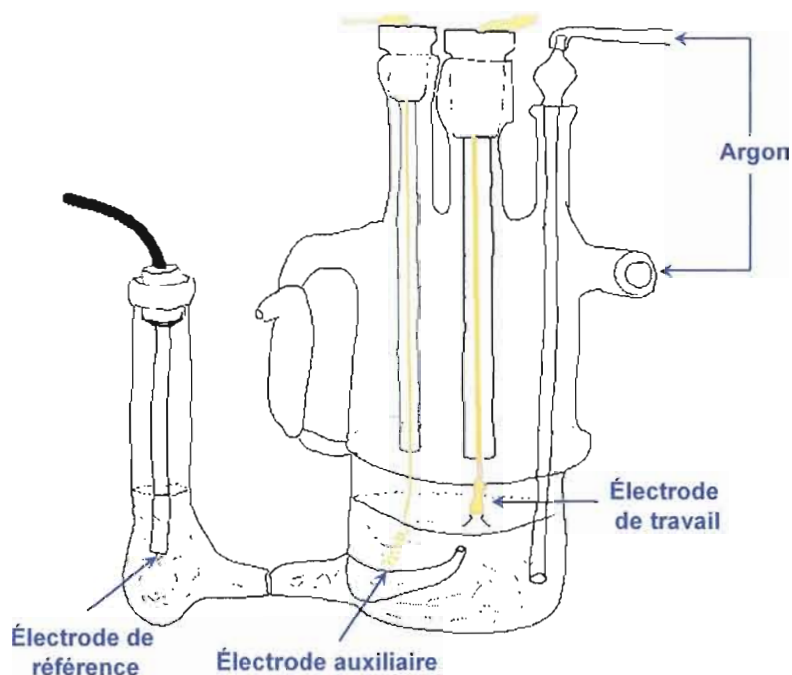


Figure 2.2 : Schéma de la cellule électrochimique à trois électrodes utilisée pour effectuer les mesures électrochimiques. Copiée avec la permission de Georgie Lazarov, B.sc. chimie.

Formation des monocouches auto-assemblées et déposées oxydativement

L'adsorption spontanée des monocouches des différents thiols utilisés sans purification supplémentaire (voir figure 2.3), soit le thiophénol (TP; 99% Aldrich Chemical), le *p*-dithiophénol (*p*-DTP; > 99% [10]¹), le diphenylthiol

¹ Les composés qui sont suivis de la référence [10] ont été obtenus en collaboration. La synthèse a été effectuée par le Dr. M. Touaibia du laboratoire du Pr. L. Breau. Les protocoles expérimentaux, les quantités obtenus, la caractérisation ainsi que la pureté des composés sont inscrits dans l'article publié.

(DPT; > 99% [10]¹), le 4-(thiène-3-yl-benzénethiol (3TPT; >99% [10]¹) et le 4-(thiène-3-yl)benzylthiol (3TBT; > 99% [10]¹) a été effectuée en plongeant un substrat d'or dans une solution de 5 mM de thiols dans l'éthanol (EtOH ; 95% Omnisolv® EM Science grade spectroscopique) pendant vingt-quatre à quarante-huit heures [11]. L'éthanol est le plus commun des solvants utilisés, mais d'autres ont aussi été utilisés. L'hexadécane et l'acétonitrile ont amenés respectivement des taux de recouvrements médiocres et à la formation indésirée de multicouches [12, 13].

La déposition oxydative des monocouches (voir figure 2.3), par balayage linéaire ou par potentiostatique, a été réalisée dans une solution électrolytique aqueuse (eau déionisée) ou de 1 : 1 ; H₂O : EtOH en présence de 0,5 M KOH (99,99% grade semi-conducteur Aldrich Chemical) contenant 5 mM des composés. Des conditions alcalines ont été choisies pour déplacer la réaction de dégagement d'hydrogène vers des potentiels plus négatifs. Ceci est nécessaire afin d'étudier les réactions d'adsorption et de désorption de thiolates sur l'or. De plus, l'énergie de solvation diffère grandement lorsqu'une solution neutre ou basique est utilisée. Par exemple, l'énergie de solvation de l'éthanethiol est de -5,44 kJ mol⁻¹ dans l'eau [14,15] et de -293 à -335 kJ mol⁻¹ pour l'éthanethiolate dans une solution alcaline [16]. L'énergie de solvation joue un rôle important dans l'adsorption oxydative de thiolates. Le bris du lien S-H est probablement la plus grande barrière d'énergie dans la déposition oxydative de thiols.

Polymérisation des monocouches

La polymérisation électrochimique de la monocouche de *p*-DTP a été faite dans une solution électrolytique de 1 : 1 ; H₂O : EtOH en présence de 0,5 M KOH et de 5 mM de *p*-DTP. Celle de la monocouche de 3TPT et de 3TBT a

été effectuée dans une solution électrolytique de 0,1 M Bu_4NBF_4 dans l'acétonitrile anhydre dégazée à l'argon et ce en absence de monomère. Un solvant organique est utilisé dans ce cas-ci, car la réaction de polymérisation est généralement observée à des potentiels assez élevés pour que l'on assiste à la décomposition de l'eau. Il est donc impossible de faire cette expérience en solution aqueuse.

La polymérisation électrochimique mixte a été effectuée par l'ajout de 5 mM de 3-acétonitrilethiophène (3ACNT ; 97% Acrōs Organics) dans la solution électrolytique et ce dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment. Le Bu_4NBF_4 a été recristallisé dans une solution chaude de 1 : 1 ; H_2O : EtOH [17], filtré, séché sous vide (Isotemp modèle 280A, Fisher Scientific) et gardé sous dessicant jusqu'à son utilisation. L'acétonitrile a été séché à l'aide de CaH_2 (Aldrich Chemical) et distillé avant chaque utilisation dans le but d'éliminer toutes traces d'eau qui pourraient être présentes.

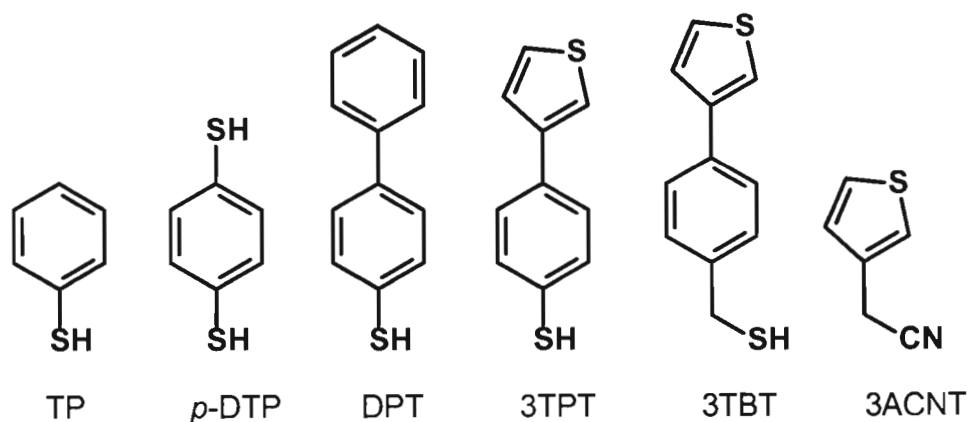


Figure 2.3 : Schéma des thiols étudiés.

2.3.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Théorie

Cette méthode permet d'étudier un système électrochimique et d'obtenir des informations concernant la cinétique de phénomènes électrochimiques. Les propriétés physiques et chimiques du système électrochimique peuvent être mises en corrélation avec un ou plusieurs éléments (résistances, capacitances et inductances) d'un circuit électrique équivalent afin de vérifier un mécanisme électrochimique. D'un point de vue plus spécifique, l'impédance électrochimique décrit la réponse d'un système électrochimique à une tension ou à un courant alternatif en fonction de sa fréquence. Comme dans le cas de la loi d'Ohm, l'impédance Z s'exprime en Ω . La résistance et l'impédance traduisent une résistance du système au passage du flux d'électrons (courant). En courant alternatif, cette résistance s'appelle l'impédance et peut être décomposée en plusieurs contributions. Si l'exemple d'une cellule électrochimique est prise, il pourrait être considéré que la cinétique du transfert de charge aux électrodes, la vitesse des réactions chimiques à ces mêmes électrodes ainsi que la diffusion des espèces de la solution vers l'électrode constituent de petits phénomènes résistifs contribuant à l'impédance totale du système.

Si ces éléments du circuit électrique sont placés en série, l'expression mathématique de l'impédance totale sera décrite par l'équation 2.4 [18] :

$$Z_{totale} = \sum_i Z_i \quad (2.4)$$

où Z_i représente l'impédance de chacune des composantes du circuit.

Dans le cas où les éléments du circuit sont placés en parallèles, l'impédance totale deviendra alors [18] :

$$Z_{totale} = \sum_i \frac{1}{Z_i} \quad (2.5)$$

Le modèle de Randles [19,20] permet de décrire l'impédance électrochimique d'une interface et s'applique particulièrement aux phénomènes physico-chimiques tels que l'adsorption et la formation de film à la surface d'une électrode.

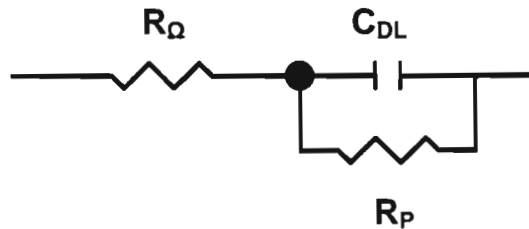


Figure 2.4 : Circuit électrique équivalent de Randles.

Dans ce circuit, R_Ω est la résistance de la solution entre l'électrode de travail et l'électrode de référence (Ω), R_p est la résistance de transfert de charge à l'interface électrode/solution (Ω), et C_{DL} est la capacité de la double couche à cette même l'interface (F).

Variation de la fréquence à un potentiel fixe

Cette technique permet de déterminer la résistance au transfert de charge de l'interface par l'entremise d'un couple redox. En général, le potentiel est fixé au potentiel d'équilibre du système redox et la fréquence est variée. Le type

de graphique de l'impédance imaginaire en fonction de la partie réelle de cette même impédance est le plus utilisée afin d'extraire la résistance au transfert de charge comme présenté à la figure 2.5.

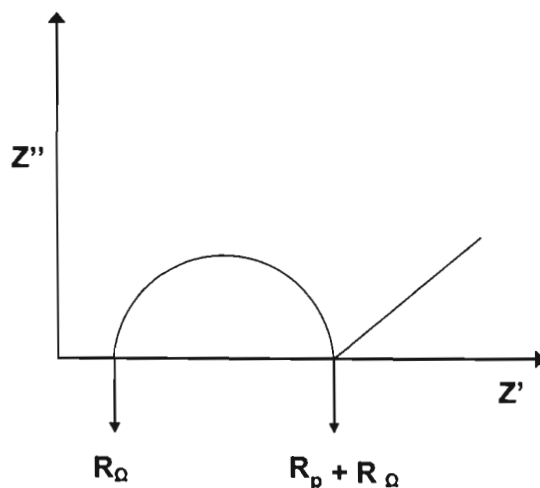


Figure 2.5 : Courbe de Nyquist pour une cellule de Randles.

La situation intermédiaire à un modèle purement capacitif ou résistif va conduire à l'obtention d'un demi-cercle. À partir de ce demi-cercle, il est possible de déduire plusieurs valeurs pertinentes. Aux hautes fréquences, l'intersection du demi-cercle avec l'axe des abscisses permettra d'avoir accès à la résistance ohmique du système (R_Ω). Aux basses fréquences, l'intersection du demi-cercle avec l'axe des abscisses donne une bonne approximation de la résistance pure du système étudié ($R_\Omega + R_p$). Pour un système de type de Randles, cette résistance correspond à la somme de la résistance non compensée du système (résistance de la solution, R_Ω) à laquelle s'ajoute la résistance due à la polarisation (résistance de transfert de charge, R_p) [21].

La résistance au transfert de charge augmente lorsqu'il y a absorption de molécules sur la surface conductrice. Plus la surface est bloquée, et de manière générale lorsque la concentration de surface des molécules est grande, plus cette résistance augmente.

Partie expérimentale

Les électrodes modifiées ont été transférées dans une cellule contenant l'électrolyte suivant : 0,5 M NaF (99,99% Merck Suprapur) + 5 mM $K_3Fe(CN)_6$ (99,0% BDH Inc.), + 5 mM $K_4Fe(CN)_6$ (99,99+% Aldrich Chemical). Des mesures d'impédance ont été prises au potentiel d'équilibre du couple redox, soit à 0,19 V vs ESC entre 0,1 MHz et 1 Hz. Le potentiostat a été couplé avec un analyseur de fréquence (Impedance/Gain-Phase Analyser, Schlumberger SI 1260) afin d'effectuer les mesures. L'acquisition et le traitement des mesures ont été faits avec le logiciel Z Plot 2.0a et Z View 2.0a; Scribner Associates, Inc., 1998.

Variation du potentiel à une fréquence fixe

Cette méthode permet d'obtenir la capacité de la double couche de l'interface électrode/solution. Bien que la technique précédente permette elle aussi d'extraire cette entité, celle-ci génère des résultats plus fiables étant donné que la capacité varie en fonction de la fréquence appliquée.

La formation d'une double couche électrique à l'interface métal/solution est gouvernée par plusieurs facteurs incluant l'électrolyte et le solvant utilisé, la nature de l'électrode ainsi que le potentiel appliqué. La figure 2.6 présente un modèle de l'interface qui comprend trois parties : 1- Le plan interne d'Helmholtz (IHP), le plan externe d'Helmholtz (OHP) et la couche diffuse

[22,23]. Le plan interne contient les molécules de solvant et les espèces adsorbées spécifiquement. Le plan externe contient les ions solvatés. Par l'agitation thermique, les ions solvatés sont aussi distribués dans la couche diffuse qui s'étend du plan externe jusqu'à la masse de la solution.

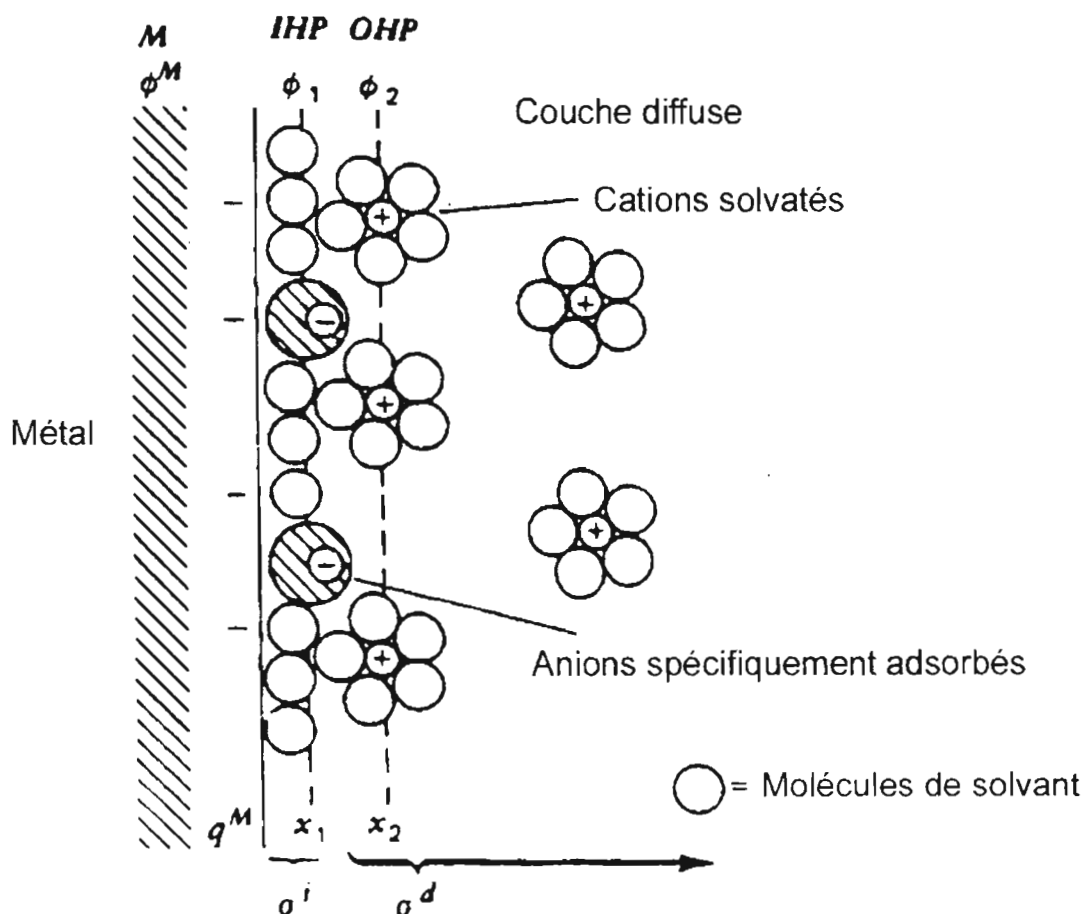


Figure 2.6 : Modèle de la région de la double couche à l'interface métal/solution. Tirée de la référence [22].

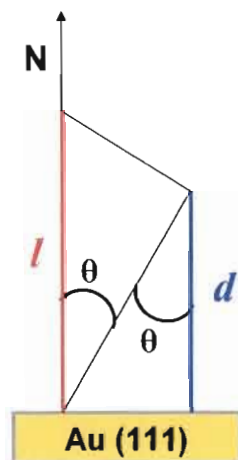
Par analogie, l'électrode d'or modifiée peut être représentée comme un condensateur idéal qui consiste en deux plaques parallèles séparées par une couche organique comme le montre le modèle théorique de Helmholtz. Sa capacité est décrite par :

$$C_{dl} = \frac{dQ}{dE} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{d} \quad (2.6)$$

où C_{dl} est la capacité de la double couche électrique (F), Q est la charge sur les plaques (C), E est la différence de potentiel entre les plaques (V), ϵ_r , est la constante diélectrique du milieu, ϵ_0 est la permittivité du vide ($8,854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$) et d est la distance entre la surface de l'électrode et le plan qui contient la charge ionique.

Le potentiel où la capacité est minimale dans une solution électrolytique pure (i.e. où les molécules ne sont pas spécifiquement adsorbées à l'électrode) est défini comme le potentiel de charge nulle (PZC). À ce potentiel, il n'y a pas d'excès de charge à la surface.

De par les mesures de capacité, il est possible d'avoir une idée de l'organisation ou de la concentration des molécules à la surface de l'électrode. Plus la surface de l'électrode est bloquée par la couche organique, plus la capacité diminue. Ainsi, la présence de défauts au sein de la monocouche cause une augmentation de la capacité. Ces mesures peuvent aussi donner une bonne approximation de l'épaisseur de la monocouche (cf. équation 2.6) et de l'angle d'inclinaison des molécules à la surface en assumant que la monocouche est homogène.



$$\theta = \cos^{-1} \left(\frac{d}{l} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.7)$$

Figure 2.7 : Relation mathématique permettant de calculer l'angle d'inclinaison (θ) des molécules sur la surface d'or par rapport à la normale N ; où l est la longueur calculée de la molécule, d l'épaisseur de la monocouche calculée par l'équation 2.6.

Partie expérimentale

Les électrodes modifiées ont été transférées dans une cellule contenant une solution électrolyte aqueuse de NaF 10 mM (99,99% Merck Suprapur). Des mesures de capacité différentielle ont été prises dans une région où aucun courant faradique n'est observable, soit entre -0.5 V et -0,3 V (cf. chapitre 3), à une fréquence de 20 Hz, une amplitude de 5 mV et à une vitesse de balayage de 5 mV s⁻¹. Le potentiostat a été couplé avec un analyseur de fréquence (Impedance/Gain-Phase Analyser, Schlumberger SI 1260) afin d'effectuer les mesures. L'acquisition et le traitement des mesures ont été faits avec le logiciel Z Plot 2.0a et Z View 2.0a; Scribner Associates, Inc., 1998.

2.4 MÉTHODES D'ANALYSE SPECTROSCOPIQUES

2.4.1 Spectroscopie infrarouge de réflectance-absorbance à modulation de phase (PM-IRRAS)

Théorie

Dans cette méthode, l'absorption de la radiation infrarouge par les adsorbats sur une surface est détectée après réflexion du rayon infrarouge incident. Le phénomène d'absorption est gouverné par les règles de sélection spécifiques à une surface métallique. Pour que les modes de vibration soient visibles, il faut qu'il y ait une composante de leurs moments dipolaires perpendiculaire à la surface. L'absorption de la radiation infrarouge est augmentée lorsque l'angle entre le faisceau incident et la normale à la surface est maximisé et limitée à la polarisation p - du faisceau (le champ électrique est alors polarisé parallèlement au plan d'incidence). De manière plus explicite, plus la composante du moment dipolaire normale à la surface est importante, plus l'intensité de l'absorption sera importante. L'utilisation d'un modulateur de phase [24] produit une radiation infrarouge variant rapidement de la polarisation p - à la polarisation s - (le champ électrique est alors polarisé perpendiculairement au plan d'incidence). La lumière polarisée p - et la lumière polarisée s - permettent de générer deux spectres d'absorption. Le premier est la somme des deux polarisations et le second est la soustraction du spectre p - par le spectre s -. Le rapport de ces deux spectres obtenus permet d'obtenir directement celui du composé adsorbé multiplié par une fonction de Bessel liée au traitement électronique. Les vibrations qui réagissent autant dans l'une ou l'autre des polarisations (celles de la phase gazeuse) seront supprimées par le rapport des deux spectres.

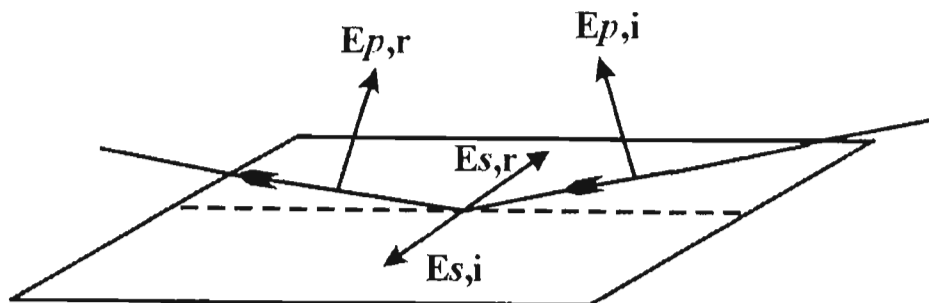


Figure 2.8 : Vecteur électrique (E) incident (i) et réfléchi (r) de la radiation IR polarisée p - et s - sur une surface métallique. Tirée de la référence [25] p. 41.

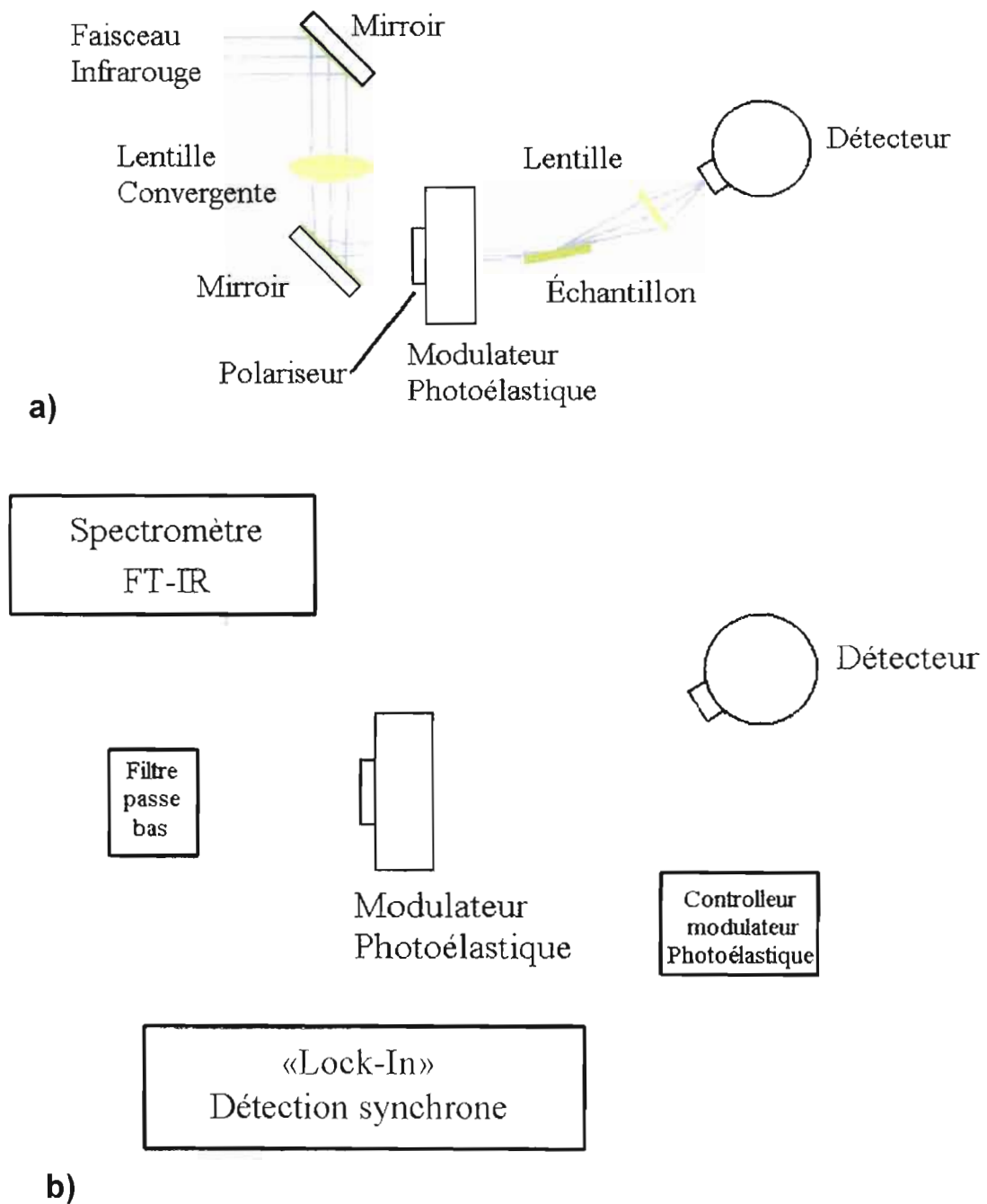
Cette technique permet de mesurer directement le spectre de la surface avec les molécules adsorbées à la surface. Étant donné que la soustraction des spectres est éliminée, les interférences temporelles sont réduites, les artifices de calculs sont pratiquement éliminés de même que les vibrations provenant d'impuretés aléatoires. Les spectres ainsi obtenus pourront donner de l'information sur la présence de groupements fonctionnels et sur l'orientation des molécules à la surface.

Partie expérimentale

Un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier Thermo Nicolet, série Nexus 670 FTIR, couplé à un montage optique et électronique permettant l'analyse de surface a été utilisé dans le but d'obtenir une caractérisation infrarouge des monocouches formées. Les lentilles convergentes sont composées de fluorure de baryum (BaF) pour avoir la plus faible adsorption possible. Un polariseur de séléniure de zinc (ZnSe) a été utilisé afin d'obtenir un faisceau incident perpendiculaire à la surface à étudiée (polarisé p -). Les miroirs du système optique sont recouverts d'une couche d'or et positionnés de manière à avoir un angle d'incidence de 85°

entre la normale à la surface et la direction du faisceau. Le polariseur photoélastique utilisé est le modèle PEM-90 de HINDS Instruments et constitué d'une plaque de ZnSe qui permet de faire varier la lumière polarisée de p - à s - et de s - à p -. Le système est couplé avec un module de détection synchrone qui permet de voir une seule fréquence à la fois. La constante de temps a été fixée à 100 μ s, la sensibilité entre 20 et 50 mV et le retard à $\lambda/2$. Pour le canal A, le gain a été établi à 5, le filtre passe-haut à 20 Hz et le filtre passe-bas à 11 kHz. Pour le canal B, les mêmes paramètres ont été gardés, sauf que le filtre passe-haut a été fixé à 200 Hz.

Un détecteur (Thermo Nicolet de type MCTA) refroidi à l'azote liquide a été utilisé pour permettre au semi-conducteur d'avoir une bande interdite adéquate et pour stabiliser le signal obtenu. De plus, ces analyses ont été effectuées dans une enceinte hermétique purgée à l'air sec exempt de gaz carbonique puisque l'eau et le CO₂ absorbent dans le domaine de la lumière infrarouge. Cette précaution a aussi permis de protéger le montage optique des contaminants contenus dans l'atmosphère ainsi que des variations de température. Les spectres ont été pris avec un minimum de 512 balayages, une résolution de 2 cm^{-1} , avec différentes longueurs d'onde du modulateur photoélastique et ce pour trois régions spectrales soit entre : 3200-2700 cm^{-1} (6500 nm); 2350 -2150 cm^{-1} (8500 nm) et entre 1700-1300 cm^{-1} (9000 nm). L'analyse des spectres infrarouges obtenus a été effectuée à l'aide du logiciel Omnic 6.0a ; Thermo Nicolet Corporation 2001.



2.4.2 Spectroscopie de photoélectron-X (XPS)

Théorie

Cette méthode d'analyse consiste en un bombardement de rayons-X sur la surface étudiée [27]. Comme les niveaux de coeur ne sont pas directement impliqués dans les liens chimiques, l'énergie des électrons éjectés va donner de l'information sur la nature des éléments à la surface et indirectement sur les liaisons chimiques. Le processus fondamental de la photoionisation moléculaire est représenté par l'équation 2.8 :



où M_0 représente la molécule neutre isolée, $h\nu$ l'énergie du photon, M_+^* représente l'ion moléculaire excité et \bar{e} est le photoélectron d'énergie cinétique E_k .

Si $E_k(\bar{e})$ est suffisamment grande, l'électron éjecté et l'ion moléculaire ne sont pas fortement couplés et l'énergie de l'équation 2.8 est donnée par :

$$E_0 + h\nu \rightarrow E_+^* + E_k(\bar{e}) \quad (2.9)$$

où E_0 est l'énergie totale de la molécule neutre dans l'état fondamental et E_+^* est l'énergie totale de l'ion moléculaire dans l'état excité.

L'équation de base pour interpréter les spectres de photoélectron peut être décrite de la manière suivante :

$$E_B = E_+^* - E_0 = h\nu - E_k(\bar{e}) \quad (2.10)$$

Puisque l'énergie du photon incident est connue, la distribution de l'énergie cinétique du photoélectron peut être mesurée et l'énergie de liaison E_B peut en être déduite. L'énergie de liaison de l'électron est en fait la différence entre l'énergie de l'état fondamental et celles des états excités.

Un atome à n électrons possède plusieurs nombres quantiques dont L et S [28]. L , qui est le moment angulaire orbitaire électronique total, est défini comme la somme vectorielle des moments angulaires orbitaires des électrons individuels. Le moment angulaire électronique de spin total, S , est défini quant à lui par la somme vectorielle des spins des électrons individuels. De par le couplage spin-orbital, il existe une entité J qui est la somme vectorielle du moment orbitaire électronique total et du moment angulaire de spin total. Par ces interactions, ce terme atomique est divisé en niveaux. Chaque niveau est composé d'états ayant la même valeur de J , mais dégénérés correspondant aux valeurs possibles de $M_J = (2J+1)$.

Les spectres XPS sont des spectres de l'intensité émise (unité arbitraire) en fonction de l'énergie de liaison. Chaque atome a une énergie de liaison distincte et relative à son environnement. Pour l'atome de soufre par exemple, les trois niveaux les plus visibles seront les 2p qui sont éclatés en deux états, soit le $2p_{3/2}$ et le $2p_{1/2}$. Comme le nombre de niveaux électroniques dans l'état $2p_{3/2}$ est deux fois plus élevé que celui dans l'état $2p_{1/2}$, l'intensité du pic relatif à l'état $2p_{3/2}$ sera alors doublée.

Par la XPS, il est donc possible d'effectuer une analyse qualitative et semi-quantitative de la composition chimique près de la surface d'un échantillon

solide [29,30]. Cette méthode d'analyse donnera aussi de l'information sur les mécanismes de déposition et de polymérisation. Lorsque deux types de soufre sont présents dans les molécules adsorbées (*p*-DTP, 3TPT et 3TBT), il est aussi possible d'obtenir une approximation de l'épaisseur de la monocouche adsorbée en utilisant l'atténuation du signal XPS du pic 4f de l'or due à la présence du film sur la surface [31,32]. L'intensité du signal des photoélectrons provenant du soufre du groupement thiolate passant au travers de la monocouche est exprimée comme suit [33,34] :

$$I = I_0 \exp\left(\frac{-d}{\lambda}\right) \quad (2.11)$$

où I est l'intensité du signal des photoélectrons atténuée par la monocouche, I_0 est l'intensité du signal des photoélectrons sans atténuation, d est l'épaisseur de la monocouche (Å) et λ est la profondeur de l'atténuation (Å).

En utilisant les intensités du signal du S 2p_{3/2} du soufre adsorbé (I_{ads}) et libre (I_{lib}), $\exp\left(\frac{-d}{\lambda}\right)$ peut être décrite de la manière suivante :

$$\exp\left(\frac{-d}{\lambda}\right) = \frac{I_{ads}}{I_{lib}} \quad (2.12)$$

Pour un film d'alkanethiol, λ est décrit par la formule empirique suivante [31,33,35] :

$$\lambda = 9,0 + 0,022 E_k (\text{eV}) \quad (2.13)$$

L'énergie cinétique des photoelectrons [E_k (ē)] peut être calculée en utilisant l'énergie de la source de rayon-X ($E_{AlK\alpha}$) et l'énergie de liaison de l'électron (E_b).

$$E_K = E_{AlK\alpha} - E_b = 1486,7eV - E_b \quad (2.14)$$

En combinant ces équations, l'épaisseur du film adsorbé peut être calculée.

Partie expérimentale

Les spectres XPS ont été obtenus avec le spectrophotomètre VG Escalab 200i situé à l'Institut national de la recherche scientifique - Énergie, Matériaux et Télécommunications (INRS-EMT) à Varennes. Les spectres ont été pris avec un angle de photoémission de 0° utilisant une source de rayons-X achromatique de 400 W de l'aluminium (1486,7 eV). Pour obtenir une haute résolution, l'analyseur d'énergie transmis a été fixé à 20 eV en mode constant (constant analyzer energy ; CAE). La composition de l'échantillon a été calculée d'après les intensités des pics, lesquelles ont été déterminées par plusieurs balayages suivis d'une correction linéaire pour la ligne de base et corrigées pour la fonction de transmission, la section efficace de photoémission et pour le libre parcours moyen des photoélectrons. Le traitement de ces spectres a pu être réalisé à l'aide du logiciel Casa XPS 2.2.107 ; Neal Fairley 2005.

2.5 CALCULS PAR MODÉLISATION MOLÉCULAIRE GAUSSIAN® 98

Théorie

La chimie computationnelle simule les structures chimiques ainsi que certains paramètres thermodynamiques par des calculs théoriques extraient de la chimie quantique. Les types de calculs comprennent entre autre la computation de l'énergie électronique d'une structure moléculaire dans le vide ou dans un solvant, l'optimisation de la géométrie de la molécule pour plusieurs états (fondamental, transition et excité). Ces calculs peuvent aussi simuler les spectres vibrationnels (IR) des molécules ainsi que les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) [36].

Ces types de calculs exploitent la mécanique quantique basée sur l'équation de Schrödinger [37].

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.15)$$

où H est l'opérateur Hamiltonien, Ψ représente la fonction d'onde de la position des particules (électrons et noyau) dans la molécule et E est l'énergie des particules.

Pour la plupart des systèmes la solution exacte de l'équation de Schrödinger n'est pas connue, une approximation est alors obtenue. Il existe deux classes majeures de calculs soit ceux de types semi-empiriques et ceux de types *ab initio*. La méthode *ab initio* donne une solution plus rigoureuse, mais au profit du temps des calculs effectués. Cette méthode est à préconiser pour des molécules simples ne présentant pas une trop grande quantité d'orbitales moléculaires. Une méthode de calcul adéquate et une série de conditions de

base sont nécessaires aux calculs. Ces conditions sont une description mathématique des orbitales du système qui sont utilisées comme point de départ des calculs. Les méthodes semi-empiriques sont en fait une simplification des méthodes *ab initio* dans lesquelles certains paramètres expérimentaux sont utilisés ce qui réduit le temps des calculs.

Partie expérimentale

Le logiciel Gaussian® 98W version 5.4 et GaussView 2.1; Gaussian Inc., 1998 [38] ont été utilisés pour optimiser les structures des molécules et des dimères et pour obtenir les orbitales moléculaires frontières pour l'état fondamental. La méthode de calcul Hartree Fock (HF) a été utilisée avec un ensemble de fonctions de base de type 6-31G. Cette méthode effectue un calcul de combinaison linéaire d'orbitales atomiques (OA) pour former les orbitales moléculaires (OM). Plusieurs itérations ont été effectuées afin de minimiser l'énergie et de calculer les coefficients adéquats de cette combinaison linéaire d'orbitales atomiques. La description mathématique est en fait une combinaison de fonctions d'onde centrées sur les atomes décrites par six fonctions gaussiennes internes, trois intermédiaires et une diffuse. Des calculs d'énergie ont ensuite été effectués sur les molécules solvatées dans l'eau (constante diélectrique de 78,39) par le modèle continu de l'isodensité polarisable (isodensity polarizable continuum model I-PCM). Ce modèle définit la surface de la cavité moléculaire comme un contour de surface de la molécule solvatée d'une probabilité de densité électronique constante [39].

2.6 PRÉPARATION DES ÉLECTRODES D'OR

2.6.1 Monocristal d'or (111)

Ce type de surface est utilisé pour les mesures électrochimiques quantitatives. Étant donné que les processus de surface sont fortement influencés par l'orientation cristalline du métal, il importe d'avoir une surface monocristalline afin de caractériser avec plus de précision les différents processus d'adsorption et de désorption. L'orientation (111) est la plus utilisée, car c'est elle qui est thermodynamiquement la plus stable et la plus compacte. L'adsorption de thiols sur le plan (111) de l'or amène à des concentrations de surface plus denses en comparaison avec les autres orientations. La surface d'or (111) a une maille hexagonale compacte. La figure 2.10 représente ce type d'arrangement.

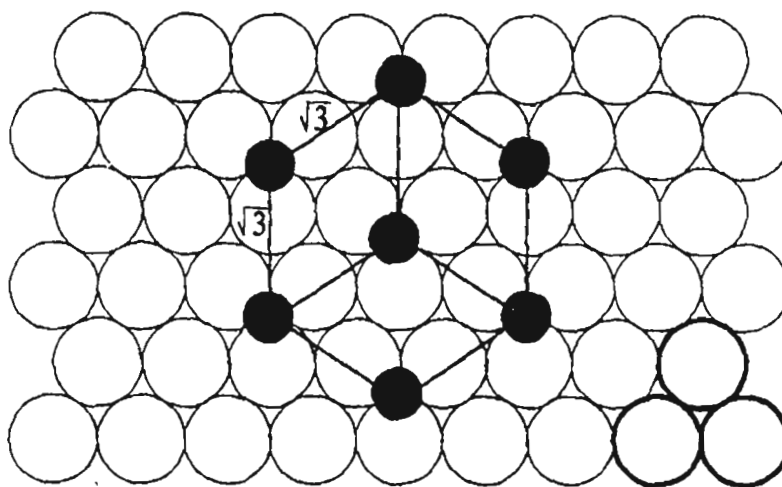


Figure 2.10 : Vue de dessus d'une couche d'alkanethiols ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R30° (cercles remplis) sur une surface d'or (111) (cercle vide). Les atomes de soufre sont adsorbés sur un site à trois.

Les atomes de soufre sont à une distance de 4,99 Å entre eux (plus proche voisin) [40]. La distance entre un atome de soufre et son deuxième plus proche voisin est de 8,7 Å. Le diamètre d'un atome de soufre est de 1,85 Å, ce qui montre un espacement entre deux atomes de soufre d'environ trois fois plus large que le diamètre de celui-ci. La distance entre le plus proche voisin de l'or est de 2,9 Å et celui du deuxième plus proche voisin est de 5.0 Å.

Le monocristal d'or (111) a été fabriqué par la méthode reporté par A. Hamelin [41]. Le monocristal a été par la suite introduit dans un support en plastique tenu à l'aide de cire et poli en prenant soin de l'aligner perpendiculairement à la normal à l'aide d'un goniomètre. Le polissage mécanique a été fait sur trois différentes granulosités de papier à polir (no. 1200, 2400 et 4000 silicon carbide, Tech-Met Canada and Struers,). Par la suite, des pâtes de diamant (6 µm et 1 µm, Metadi, Buehler) ont été utilisées pour peaufiner le polissage à l'aide d'une surface feutrée (Technotorn, Leco). Entre chaque étape de polissage, le cristal a été trempé dans un bain sonique (Sonicator modèle 2210, Branson) pour enlever les débris produit durant le polissage. Finalement, le cristal a été enlevé du goniomètre, et la cire a été dissoute dans le chloroforme pour dix à quinze minutes.

Le polissage mécanique a été suivi d'un polissage électrochimique afin de réduire les défauts microscopiques. L'or (111) a été oxydé galvanostatiquement (Pine Model AFRDE5, potentiostat/galvanostat) à un courant constant de 100 mA cm⁻² pendant dix minutes dans une solution aqueuse de 1M HClO₄ (Seastar Chemicals Inc., Baseline). La couche d'oxyde formée (rouge) a été dissoute dans une solution aqueuse de 10-20% d'acide chlorhydrique (Merck Suprapur ®) pendant trente secondes. Par la suite, le cristal a été rincé dans de l'eau déionisée. Ce processus a été répété trois

fois. Le monocristal d'or a été recuit à la flamme (gaz naturel) jusqu'à ce qu'il devienne rouge et refroidit dans la flamme à des températures plus basses. Il a ensuite été refroidit à la température ambiante et rincé à l'eau déionisée. Ces étapes ont été répétées plusieurs fois. Le recuit à la flamme est effectué afin de réduire le stress à la surface du monocristal et afin d'éliminer les impuretés organiques. Avant chaque expérience ce recuit a été effectué, mais à une température plus basse. Afin de vérifier l'état de la surface (111) du monocristal, un voltampérogramme cyclique a été enregistré dans une solution aqueuse de 0,5 M KOH désaérée avec de l'argon ultrapur pendant quinze minutes (cf. figure 2.11) et comparé à celui de la littérature [42].

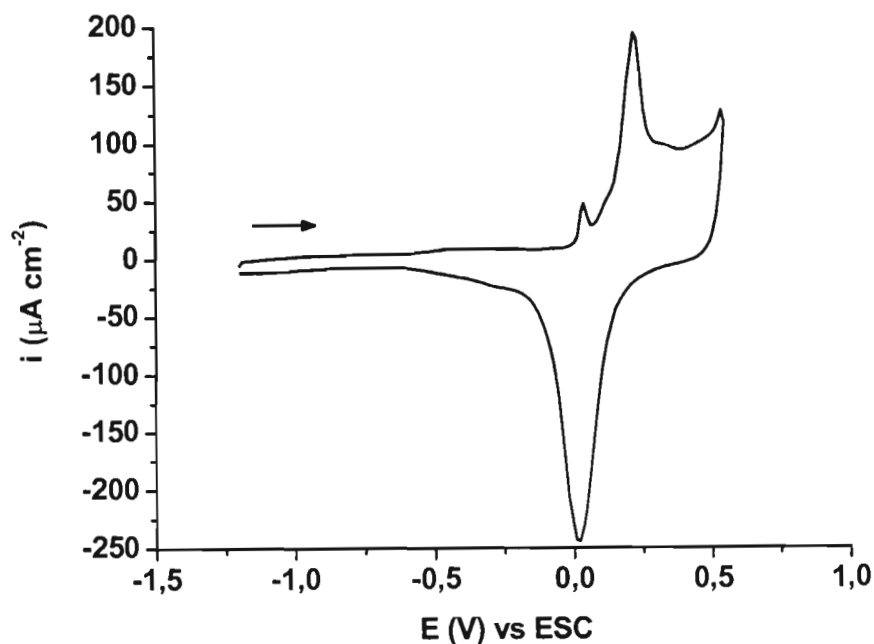


Figure 2.11 : Voltampérogramme cyclique de la formation et de la réduction de l'oxyde à la surface du monocristal d'or (111) dans une solution de 0,1 M KOH, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Un autre voltampérogramme cyclique peut être mesuré dans une solution de 0,1 M HClO_4 (cf. figure 2.12). La formation d'oxyde de surface est

caractéristique de l'électrolyte et la forme des voltampérogrammes cycliques changent donc en fonction des électrolytes utilisés. Les ions perchlorates ne s'adsorbent pas préférentiellement à la surface de l'or, les contaminants doivent donc être éliminés préalablement. Le voltampérogramme obtenu est comparable à celui reporté par Hamelin *et al.* ce qui indique que l'électrode d'or est majoritairement dans le plan (111) [43].

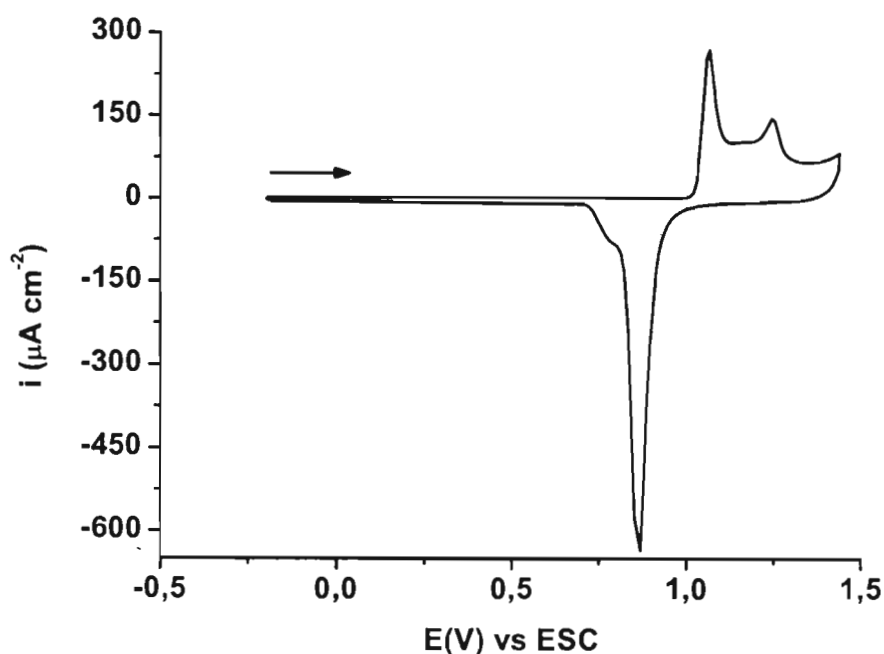


Figure 2.12 : Voltampérogramme cyclique de la formation et de la réduction de l'oxyde à la surface du monocristal d'or (111) dans une solution de 0,1 M HClO_4 , $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Par la suite, l'aire géométrique et électroactive ont été mesurées. L'aire géométrique, basée sur l'équation de l'aire d'un cercle, a été mesurée à l'aide d'un micromètre (Fowler). La moyenne de trois essais donne une aire de $0,18 \text{ cm}^2 \pm 0,05 \text{ cm}^2$. Comme la surface du monocristal n'est pas parfaitement circulaire, une faible erreur est alors induite. L'aire électroactive a été mesurée par la déposition prépotentielle du plomb (lead underpotential

deposition UPD) dans une solution de 5 mM $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ (99,995+% Aldrich Chemical) dans 0,1 M HClO_4 (cf. figure 2.13).

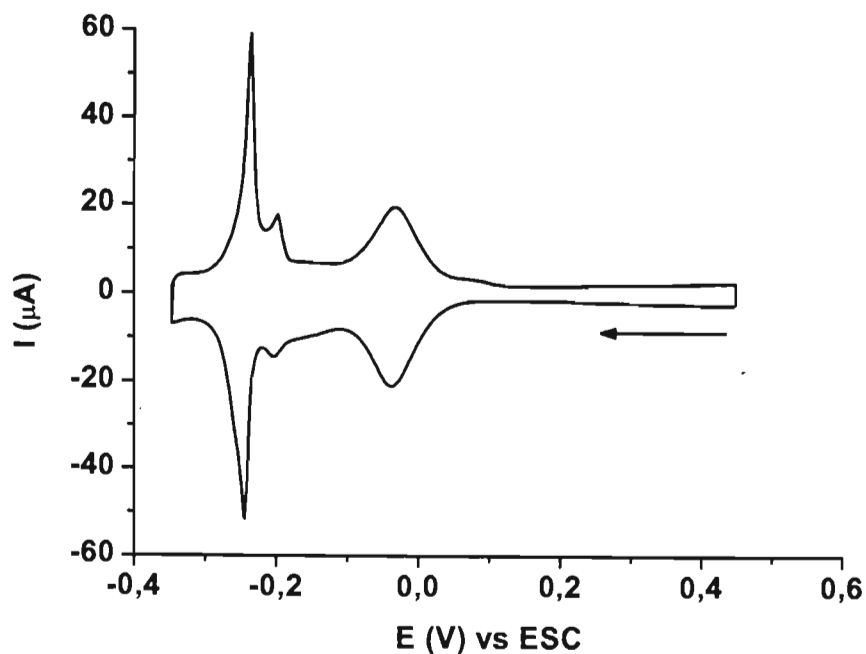


Figure 2.13 : Voltampérogramme cyclique de l'UPD du plomb sur l'or (111) : $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ 5 mM / 0,1 M HClO_4 , $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

La surface électroactive a été calculée à l'aide de l'équation 2.3, où n est égal à 2 et Γ est de $1,6 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ [44]. La moyenne de six essais donne une surface électroactive de $0,19 \text{ cm}^2 \pm 0,04 \text{ cm}^2$. Le facteur de rugosité est alors de 1,1.

2.6.2 Films d'or

Les films d'or (ArrandeeTM) ($12 \times 12 \pm 0,2 \text{ mm}$) ont été utilisés pour les mesures spectroscopiques (PM-IRRAS, XPS). Ces films consistent en une mince couche d'or ($250 \pm 50 \text{ nm}$) déposée sur une plaque de verre

borosilicate ($1,1 \pm 0,1$ mm) recouverte d'une couche adhésive de chrome ($2,5 \pm 1,5$ nm). Les échantillons ont été rincés à l'eau déionisée et lavés dans une solution piranha (70% H_2SO_4 et 30% H_2O_2 (EM® Science, Merck Suprapur) pendant cinq secondes, rincés à l'eau déionisée et séchés sous un jet d'azote. Ces films ont subi ensuite un recuit à l'aide d'un brûleur au butane jusqu'à ce qu'ils deviennent rouge. Ils ont été ensuite refroidis à la température de la pièce. Ces étapes ont été répétées deux fois. Le voltampérogramme cyclique des films d'or dans une solution de KOH 0,5 M montre une structure quasi (111). Des études antérieures faites par microscopie de force atomique et par microscopie à effet tunnel indiquent une surface d'or ayant de larges terrasses (111) [25, p. 69-70]. Comme ces films ne peuvent être immergés entièrement dans la solution électrolytique, une aire de surface ne peut pas être calculée précisément.

2.7 RÉFÉRENCES

- [1] A. Ulman. *An Introduction to Ultrathin Organic Films*, Academic Press, Boston MA, p.279-297; 313-318 (1991).
- [2] H. Sellers, A. Ulman, Y. Shnidman et J.E. Eilers. *Journal of the American Chemical Society*, **115**, 9389 (1993).
- [3] C.A. Alves, E.L. Smith et M.D. Porter. *Journal of the American Chemical Society*, **114**, 1222 (1992).
- [4] A.J. Bard et L.R. Faulkner. *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications, Second Edition*, John Wiley and Sons Inc., New York, p. 94-98 (2001).
- [5] W.H. Mulder, J.J. Calvente et R. Andreu. *Langmuir*, **17**, 3273 (2001).
- [6] *loc. cit.*, [4], p. 226-247.

- [7] Southampton Electrochemistry Group. *Instrumental Methods in Electrochemistry*, John Wiley and Sons, Chichester, England, p. 178-229 (1985).
- [8] *ibid.*, p. 207.
- [9] *loc. cit.*, [4], p. 156-221.
- [10] M. Touaibia, M.-A. Desjardins, A. Provençal, D. Audet, C. Médard, M. Morin et L. Breau. *Synthesis*, **14**, 2283 (2004).
- [11] L. Strong et G.M. Whitesides. *Langmuir*, **4**, 546 (1988).
- [12] C.D. Bain, E.B. Troughton, Y.-T. Tao, J. Evall, G.M. Whitesides et R.G. Nuzzo. *Journal of the American Chemical Society*, **111**, 321 (1989).
- [13] T.W. Schneider et D.A. Buttry. *Journal of the American Chemical Society*, **115**, 12391 (1993).
- [14] C.J. Cramer et D.G. Truhlar. *Journal of Computational Chemistry*, **13**, 1089 (1992).
- [15] S. Cabani, P. Gianni, V. Mollica et L. Lepori. *Journal of Solution Chemistry*, **10**, 563 (1981).
- [16] R.G. Pearson. *Journal of the American Chemical Society*, **108**, 6109 (1986).
- [17] H.P. Schroer, F. Geuther et K. Forschungsstelle. *Zeitschrift fuer Chemie*, **9**, 12 (1969).
- [18] *loc. cit.*, [7], p. 251-283.
- [19] Princeton Applied Research. *Basic of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)*, Application Note AC-1, p. 1-13.
- [20] M. Sluyters-Rehbach et J.H. Sluyters dans : A.J. Bard (Ed.). *Electroanalytical Chemistry*, Marcel Dekker, New York. Vol. 15 (1989).
- [21] E. Sabatini et I. Rubinstein. *Journal of Physical Chemistry*, **91**, 6663 (1987).

- [22] A.J. Bard et L.R. Faulkner. *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, John Wiley and Sons Inc., New York, p. 14 (1980).
- [23] *loc. cit.*, [7], p. 149-177.
- [24] T. Buffeteau, B. Desbat et J.M. Turlet. *Applied Spectroscopy*, **45**, 380 (1991).
- [25] S. Rifai. *Electrodeposition of Bilayers of Dithiols : A New Route to Complex Organic Interfaces*. Thèse de doctorat, Ottawa, Université d'Ottawa et Institut de Chimie d'Ottawa-Carleton. 243 p. (2002).
- [26] J.-S. Goulet. *Développement de la Spectroscopie Infrarouge de Réflexion-Adsorption par Modulation de Polarisation pour l'Analyse de Réaction de Surface*. Thèse de baccalauréat, Montréal, Université du Québec à Montréal. 31 p. (2003).
- [27] T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer et J.R. Reynolds. *Handbook of Conducting Polymers, Second Edition*, Marcel Dekker, Inc., New York, p. 669-673 (1998).
- [28] I.N. Levine. *Quantum Chemistry, Fifth Edition*, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, p. 305-346 (2000).
- [29] D.P. Woodruff, T.A. Delchar. *Modern Techniques of Surface Science*, Cambridge University Press, Cambridge, Angleterre, p. 76-126; 414-430 (1986).
- [30] A.O. Patil, A.J. Heeger et F. Wudl. *Chemical Reviews*, **88**, 183 (1988).
- [31] P.E. Laibinis, C.D. Bain et G.M. Whitesides. *Journal of Physical Chemistry*, **95**, 7017 (1991).
- [32] H. Okawa, T. Wada, H. Sasabe, K. Kajikawa, K. Seki et Y. Ouchi. *Japanese Journal of Applied Physics*, **39**, 252 (2000).
- [33] J.H.J. Scofield. *Journal of Electron Spectroscopy*, **8**, 129 (1976).
- [34] C.D. Bain et G.M. Whitesides. *Journal of Physical Chemistry*, **93**, 1670 (1989).
- [35] C.D. Wangner, L.E. Davis et W.M. Riggs. *Surface and Interface Analysis*, **2**, 53 (1980).

- [36] J.B. Foresman et A.E. Frisch. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian, Inc., Pittsburg, PA, p. 21-30; 61-90 (1996).
- [37] *loc. cit.*, [27], p. 1-20; 305-346; 480-625.
- [38] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery Jr., R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuk, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Oxtiz, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, M. Head-Gordon, E.S. Replogle et J.A. Pople. *Gaussian 98, revision A.7*, Gaussian Inc., Pittsburg, PA. (1998).
- [39] J.B. Foresman, T.A. Keith, K.B. Wiberg, J. Snoonian et M.J. Frisch. *Journal of Physical Chemistry*, **100**, 16098 (1996).
- [40] W.H. Muldre, J.J. Calvente et R. Andreu. *Langmuir*, **17**, 3273 (2001).
- [41] A. Hamelin, S. Morin, J. Richer et J. Lipkowski. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **285**, 249 (1990).
- [42] A. Hamelin, M.J. Sottomayor, F. Silva, S.-C. Chang et M.J. Weaver. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **295**, 291 (1990).
- [43] A. Hamelin. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **407**, 1 (1996).
- [44] A. Hamelin. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **165**, 167 (1984).

CHAPITRE III

DÉPOSITION SPONTANÉE DES MONOCOUCHEs D'ARYLTHIOLS ET D'ARYLTHIOPHÉNETHIOLS SUR UN SUBSTRAT D'OR (111)

3.1 INTRODUCTION

La déposition des monocouches des molécules d'intérêts sur un substrat d'or est la première étape menant à la construction de la structure polymérique organisée désirée. Les molécules choisies, soit le thiophénol (TP), le *p*-dithiophénol (*p*-DTP) et le diphenylthiol (DPT), vont pouvoir donner de l'information essentielle dans la poursuite des objectifs visés, soit l'étude de deux arylthiophénethiols, le 4-(thièn-3-yl)-benzénethiol (3TPT) et le 4-(thiène-3-yl)benzylthiol (3TBT) adsorbées sur l'or (111). Pour ce faire, une étude de l'adsorption spontanée de différentes molécules a été faite afin de bien comprendre la chimie du lien S-Au et les différents processus mis en jeu par ce type d'adsorption.

Les monocouches auto-assemblées d'alcanethiols (S-aliphatique) ont été extensivement étudiées dans la littérature [1-3]. Le taux de recouvrement (Γ), pour les alcanethiols, relié à cette technique de déposition est maximal, soit d'environ $7,6 \times 10^{-10} \pm 10 \text{ \% mol cm}^{-2}$. Les molécules s'agencent dans une structure en arêtes de poisson, identique à celle cubique à faces centrées de l'or (111) [4-6] et ce tant pour les thiols aliphatiques que pour ceux aromatiques. Cette structure est celle qui est thermodynamiquement la plus stable et amène à des concentrations de surface les plus élevées.

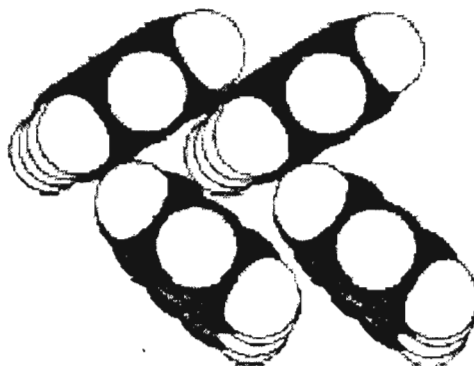


Figure 3.1 : Arrangement calculé d'énergie minimum pour un modèle de thiol aromatique. Vue de dessus de l'arrangement en arêtes de poisson. Seulement les molécules dans une cellule unitaire sont présentées. Tirée de la référence [4].

Il s'agit dans cette section d'évaluer la concentration de surface des molécules ayant un soufre en conjugaison directe avec l'aromatique et des molécules possédant un soufre aliphatique par cette méthode de déposition et de caractériser les monocouches obtenues. D'après les résultats recueillis, il sera possible d'évaluer l'efficacité de cette méthode de déposition et de voir si celle-ci est adéquate pour générer le polymère de surface voulu. Comme mentionné précédemment, un haut taux de recouvrement pourra générer une structure hautement organisée et ainsi augmenter le degré de conjugaison entre les unités polymérisées aussi bien que les interactions interchaînes. Ces deux atouts amèneront certainement à une augmentation de la conductivité du film, qui est un élément clé pour accroître la sensibilité du capteur et afin d'induire le phénomène d'auto-amplification du signal.

3.2 DÉPOSITION SPONTANÉE DES MONOCOUCHEs ARYLTHIOLS ET D'ARYLTHIOPHÈNES

Voltamérométrie cyclique

L'adsorption spontanée des monocouches a été faite selon la méthode décrite dans la section 2.3.1. L'adsorption de thiols sur l'or est régie par le modèle de nucléation et de croissance [7,8]. De manière très simpliste, quelques thiols adsorbés forment des centres de nucléation autour desquels il y aura croissance de thiols adsorbés à leurs périphéries. Lorsque la concentration de thiols à la surface est relativement élevée, les molécules se déplacent dynamiquement afin d'augmenter les interactions inter-adsorbats. Ainsi quelques thiols supplémentaires peuvent alors s'adsorber afin de combler les espaces vides induites. L'électrode d'or modifiée par les adsorbats a été rincée à l'éthanol et transférée dans une cellule électrochimique contenant une solution aqueuse de 0,5 M KOH. Un balayage de potentiel entre -0,5 V et -1,0 V a été fait afin de désorber réductivement la monocouche (cf. exemple pour TP : figure 3.2). Des voltampérogrammes cycliques similaires ont été obtenus pour les autres monocouches.



Le taux de recouvrement a été ensuite calculé à partir de la charge du pic réductif d'après l'équation 2.3 en considérant un processus de désorption à un électron.

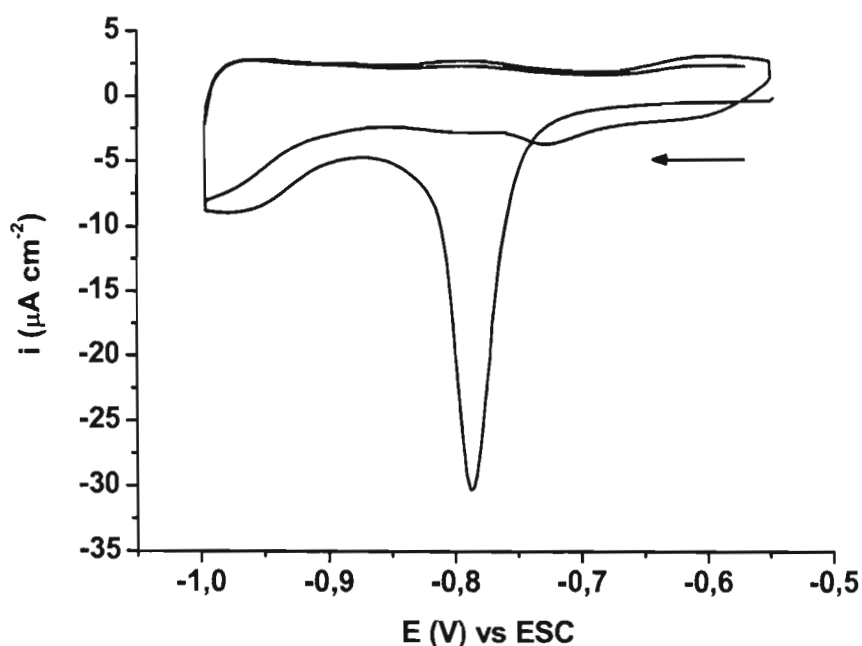


Figure 3.2 : Désorption réductive des TP déposés spontanément : 0,5 M KOH; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

La désorption est complète lors du premier balayage réductif comme le montre la figure 3.2. Le phénomène de désorption comporte deux étapes distinctes [1] et représentées par la figure 3.3. La première a trait au détachement des thiols réduits (généralisé par la création d'un centre de défaut) à la surface de l'or. La diffusion des thiolates loin de la surface de l'électrode est considérée comme une étape distincte dans le processus de réduction. Les thiolates bloquent alors l'accès aux contre-ions (K^+) par les thiols chimisorbés et préviennent donc leurs réductions. Il est important de mentionner que les thiolates sont déplacés très lentement de la surface, car ils sont peu solubles. Ceci a un effet sur la vitesse de désorption générale de la monocouche. La seconde étape de l'expansion du centre de défaut est la réduction des thiols chimisorbés, lesquels sont devenus exposés à la solution électrolytique après le déplacement des thiolates. Le centre de défaut croît par la répétition de ces étapes. Dans la première étape, la vitesse à laquelle

les thiols réduits sont déplacés de la surface d'or est fonction des interactions intermoléculaires. Plus ces interactions seront grandes, la diffusion des thiols réduits loin de l'électrode sera lente. La faible solubilité des thiolates dans la solution électrolytique va aussi diminuer la diffusion de ceux-ci dans la masse de la solution comme vu à la figure 3.2. En effet, le balayage oxydatif du premier cycle présente un faible courant couplé à une vague réductive lors du deuxième cycle. Ces pics oxydatifs sont dus à la réadsorption partielle des molécules réduites qui n'ont pas diffusées dans la solution.

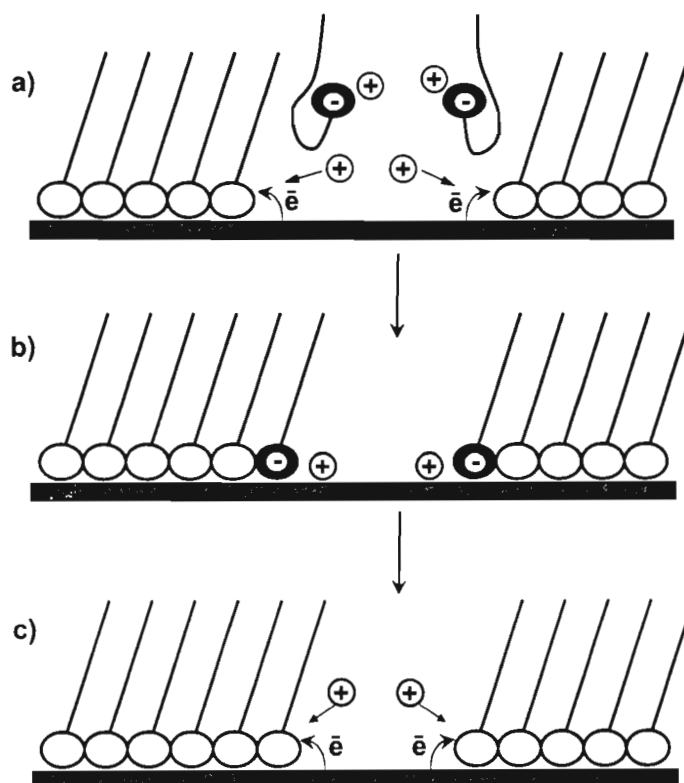


Figure 3.3 : Mécanisme de la croissance d'un centre de défaut. a) Bris des interactions intermoléculaires afin que les thiols réduits puissent diffuser hors de la surface de l'électrode. b) Réduction des prochains thiols lorsque les premiers sont déplacés. c) Réduction des thiols à la saillie d'un centre de défaut. Tirée de la référence [1].

Les mêmes expériences ont été faites pour les autres thiols d'intérêts. Un intérêt particulier doit d'être apporté concernant la molécule de *p*-DTP. Comme celle-ci possède deux sites d'ancrage (thiol) sur l'or, l'adsorption peut se faire par un soufre ou par les deux soufres. Par contre, comme la géométrie optimisée de cette molécule est linéaire, il est peu probable que les deux groupements thiols s'adsorbent simultanément [9,10]. Les deux arylthiophénethiols possèdent deux types de soufre, un de type thiol et un de type thiophène. Il est assumé comme hypothèse que l'adsorption des molécules sur l'or s'effectue par le soufre du thiol vu la plus grande densité électronique sur ce type de soufre et en accord avec des études précédentes faites sur les arylthiols et arylthiophénethiols chimisorbés sur l'or [11,12]. Le tableau 3.1 présente les taux recouvrements des monocouches des différentes molécules étudiées.

Tableau 3.1

Taux de recouvrements des monocouches adsorbées spontanément d'arylthiols et d'arylthiophénethiols; moyenne d'au moins six essais

Molécules	Γ ($\times 10^{-10}$ mol cm ⁻²)
TP	4,4 \pm 2,2
<i>p</i> -DTP	3,1 \pm 1,7
DPT	4,8 \pm 1,3
3TPT	3,5 \pm 2,1
3TBT	4,8 \pm 1,0

En comparant les taux de recouvrement du TP et du *p*-DTP avec un alcanethiol d'environ de même longueur de chaîne, soit le butanethiol ($\Gamma = 8,1 \times 10^{-10} \pm 10\%$ mol cm⁻² [1]), les taux de recouvrement calculés sont relativement bas. La même comparaison peut-être faite pour le DPT, le 3TPT et le 3TBT en utilisant l'octanethiol ($\Gamma = 7,2 \times 10^{-10} \pm 10\%$ mol cm⁻² [1]). Même

en augmentant le temps de déposition, les taux de recouvrement demeurent les mêmes. Le taux de recouvrement reporté pour le TP ($4,4 \pm 0,4 \text{ mol cm}^{-2}$) et le DPT ($5,1 \pm 0,7 \text{ mol cm}^{-2}$) adsorbé spontanément [2] sont en accord les résultats obtenus. Comme le potentiel du pic de désorption réductive et les taux de recouvrement varient relativement entre les essais, ce type d'adsorption est aléatoire et dépend fortement de la reproductibilité et de la qualité de la surface d'or.

Les faibles taux de recouvrement sont certainement dus à la délocalisation de la densité électronique du soufre dans presque toute la molécule étant donné le caractère aromatique de celle-ci (sauf possiblement pour la monocouche de 3TBT). La délocalisation de la charge négative rend l'adsorption plus difficile et plus lente comparée à un alcanethiol. Lors de ce type d'adsorption, les molécules s'adsorbent rapidement, mais prennent un certain temps à s'organiser. De manière générale, en augmentant le nombre d'entités aromatiques, les monocouches deviennent de plus en plus compactes ou plus ordonnées résultant présumément des interactions adsorbats-adsorbats plus importantes [13,14]

Modélisation moléculaire

Afin de comprendre la différence entre les taux de recouvrements des deux arylthiophénethiols, une comparaison peut être faite entre les taux de recouvrement de deux molécules étudiés par plusieurs équipes, soit le TP et le benzylthiol (benzylmercaptan) (BT). Lorsqu'une fonction méthylène d'espacement est insérée entre le soufre et le noyau aromatique (BT), le taux de recouvrement pour les mêmes conditions de déposition est augmenté à $8,1 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ [2]. L'ajout de la fonction méthylène diminue le caractère aromatique de la molécule et par le fait même augmente la densité

électronique sur le soufre comme le montre les calculs de modélisation moléculaire présentés à la figure 3.4. De plus, l'ajout de cet espaceur diminue la rigidité de la tête soufrée et facilite l'organisation en permettant des interactions moléculaires entre les adsorbats. De plus amples explications seront données dans le chapitre IV.

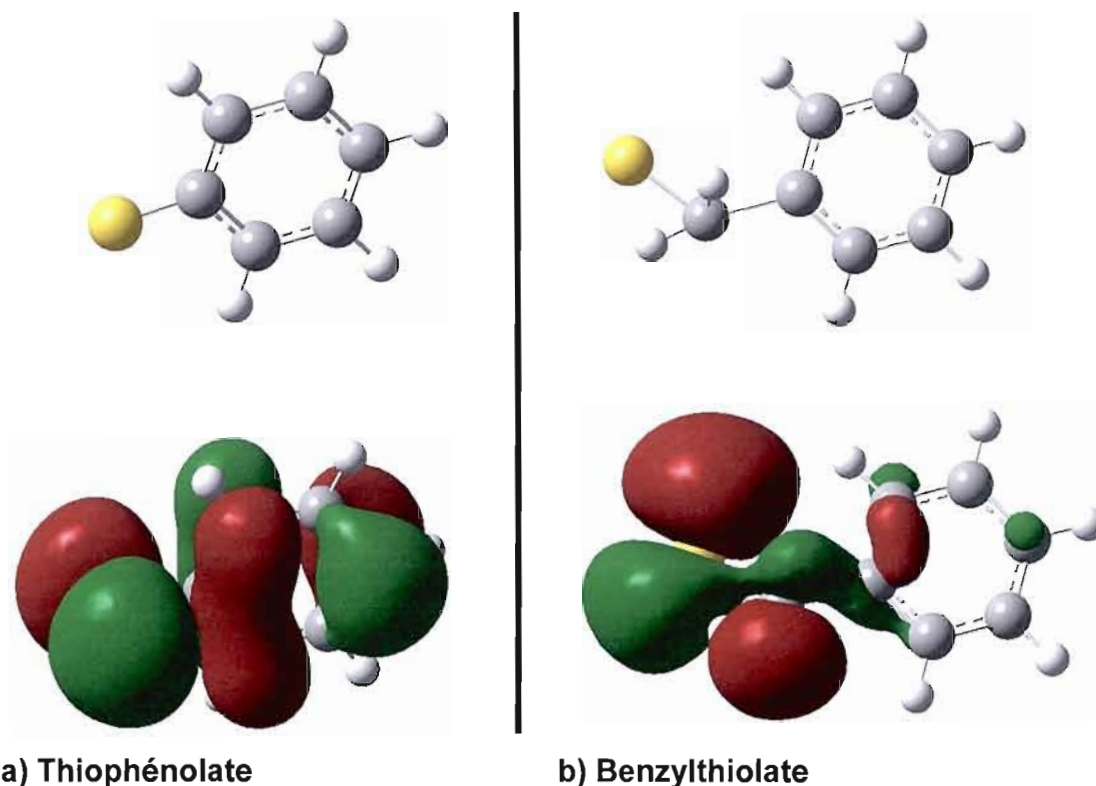


Figure 3.4 : Représentation de l'HOMO du a) Thiophénolate et du b) Benzylthiolate dans des conditions solvatées (eau); corrélation avec les structures optimisées correspondantes; Gaussian 98, HF, 6-31G, modèle de solvation ($\epsilon = 78,39$) I-PCM.

De manière générale, l'adsorption spontanée de monocouches n'est alors adéquate que pour les alcanethiols et pour les molécules possédant un soufre passablement non aromatique. Les caractérisations des monocouches ont quand même été faites par SIE afin de pouvoir comparer les

caractéristiques des monocouches auto-assemblées avec celles déposées oxydativement (cf. chapitre IV).

3.3 CARACTÉRISATION DES MONOCOUCHE PAR PM-IRRAS

Les monocouches auto-assemblées ont été caractérisées par la spectroscopie infrarouge. La région des élongations C-H symétriques (ν_s) et asymétriques (ν_{as}) a été étudiée pour la monocouche de 3TBT (la seule à avoir une fonction méthylène). Les bandes d'élongation $\nu_s(\text{CH}_2)$ et $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ apparaissent à 2857 cm^{-1} et 2926 cm^{-1} respectivement. La position de la bande d'élongation $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ est un indicateur sensible de l'ordre dans la monocouche. Dans l'état cristallin, cette vibration apparaît à 2918 cm^{-1} lorsque dans l'état liquide elle apparaît à 2924 cm^{-1} [15]. La position mesurée dans le cas de la monocouche de 3TBT suggère une monocouche désordonnée [16]. Les bandes d'élongations C-H des cycles aromatiques ne sont pas particulièrement visibles, soit à cause de l'orientation des molécules à la surface et/ou de la faible intensité de ces bandes de vibrations et ce pour toutes les monocouches.

Dans la région des basses fréquences, un intérêt particulier est apporté à la position du pic d'élongation du cycle aromatique (cf. tableau 3.2). Celle-ci se situe entre 1472 et 1515 cm^{-1} dans le cas du spectre de l'échantillon isotropique, c'est-à-dire un échantillon où il n'existe aucune orientation préférentielle des molécules (orientation aléatoire), comme dans le cas d'un liquide. Pour la monocouche de *p*-DTP, celle-ci étant désordonnée et ayant un pauvre taux de recouvrement, les bandes de vibration n'étaient pas assez visibles pour pouvoir les exploiter.

Tableau 3.2

Nombre d'onde de la bande d'élongation du cycle aromatique des monocouches de thiols adsorbés sur un substrat d'or (111)

Molécules	ν (cm⁻¹)
TP	1472
DPT	1475
3TPT	1481
3TBT	1485

D'après ces résultats, il est possible de dire que les molécules sont bel et bien adsorbées à la surface. Cependant, il y a présence d'un déplacement négatif du nombre d'onde d'élongation comparée à celui de l'échantillon isotropique. Ce déplacement suggère que le grand axe du noyau benzénique (celui passant au milieu de l'atome de soufre et du cycle) est incliné par rapport à la surface d'or. Cette inclinaison des molécules crée des encombrements stériques et diminue les interactions moléculaires entre les noyaux benzéniques [2,17]. L'origine ainsi que les conséquences de l'inclinaison des molécules seront discutées au point suivant.

3.4 CARACTÉRISATION DES MONOCOUCHEs PAR SIE

Des études par spectroscopie d'impédance électrochimique ont été effectuées afin de caractériser les monocouches de thiols. Les mesures de capacité de double couche ont été effectuées dans une région de potentiel où aucun courant faradique n'est observé, soit entre -0,50 et -0,30 V vs ESC. La figure 3.5 présente le voltampérogramme de cette région sur une électrode d'or modifiée avec les TP.

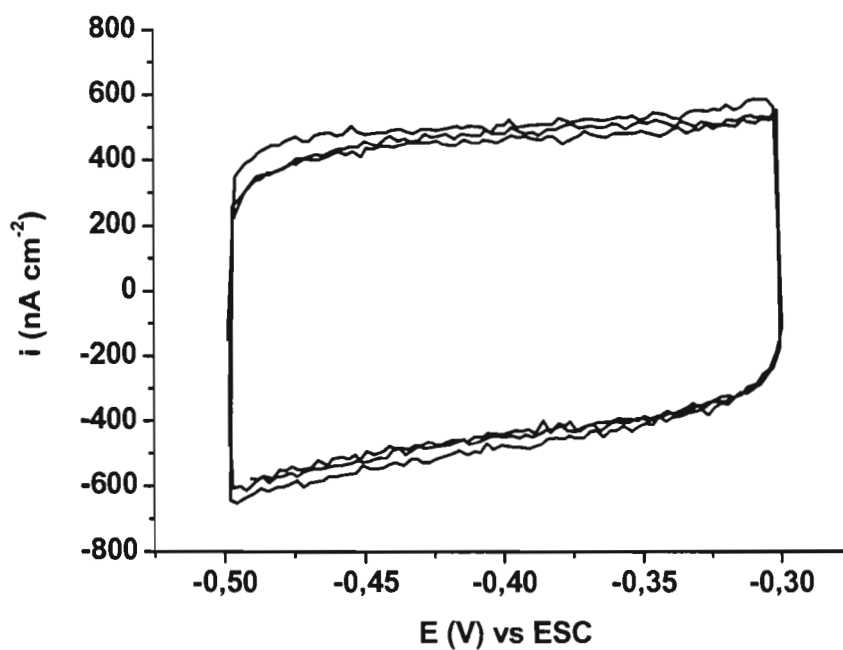


Figure 3.5 : Voltampérogramme cyclique de l'électrode d'or modifiée par le TP dans une solution de 0,01 M NaF, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Des mesures de résistance au transfert de charge ont aussi été effectuées par la SIE. L'efficacité des monocouches à inhiber la cinétique à l'électrode du couple redox ferri/ferrocyanure de potassium peut être utilisée pour évaluer la qualité de la monocouche [18]. Le tableau 3.3 présente les principaux paramètres calculés par cette technique d'analyse.

Tableau 3.3
Caractérisation des monocouches déposées spontanément par SIE;
moyenne d'au moins six essais

	$C_{dl} (\mu F cm^{-2})^1$	$R_{tc} (\Omega cm^{-2})^1$	$d (\text{\AA})$	$L (\text{\AA})^2$	θ° ³
TP	10,1 ± 1,3	1775 ± 107	1,8	6	57
p-DTP	12,6 ± 2,4	1552 ± 312	1,4	7	63
DPT	5,1 ± 0,8	4643 ± 98	3,5	10	54
3TPT	5,1 ± 1,8	5778 ± 254	3,5	8,7	51
3TBT	3,0 ± 0,7	4231 ± 117	6,0	9,4	37
Au (111)	14 ± 3	164 ± 54	n.d.	n.d.	n.d.

¹ Erreur < 1,5% sur les paramètres calculés par le circuit électrique équivalent de Randles.

² Longueurs théoriques calculées par le logiciel CAChe 6.1, Fujitsu 2000-2003.

³ Angles d'inclinaison calculés par rapport à la normale à la surface (équation 2.7).

Les monocouches préparées ne sont pas organisées ce qui se traduit par la présence de trous à la surface. Lorsque le recouvrement de surface par la monocouche excède 99%, les réactions d'oxydo-réduction de surface (i.e. les réactions à l'électrode qui ne sont pas contrôlées par le transport de masse) sont pratiquement supprimées, ce qui n'est pas le cas pour ces monocouches auto-assemblées [19,20].

La capacité de double couche des électrodes d'or modifiées par les thiols présente des valeurs plus faibles que celle de l'or pur et indique alors un certain blocage de l'or par les adsorbats. Par contre, ces valeurs de capacité ne sont pas très faibles et sont associées aux faibles taux de recouvrement présentés au tableau 3.1.

Sabatini *et al.* ont rapporté une capacité de 4,6 et de 4,5 $\mu F cm^{-2}$ pour la monocouche de TP et de DPT respectivement [19]. Pour la monocouche de TP, une capacité plus grande a été mesurée, ce qui se traduit par une

monocouche très peu organisée vu l'adsorption aléatoire des molécules par cette technique de déposition. Des valeurs de capacité plus petites ont été mesurées pour les monocouches de DTP, de 3TPT et de 3TBT. L'augmentation de la longueur des molécules de même que l'interaction entre les adsorbats due à la propagation du système conjugué peuvent expliquer cette différence. La dépendance de la vitesse de réaction à l'électrode par rapport aux nombres d'unité aromatique répétitive est un phénomène complexe [21]. La monocouche de 3TBT possède un soufre dont la densité électronique est plus localisée, ce qui augmente la concentration de surface et diminue par le fait même la capacité. Les résistances au transfert de charge sont habituellement reliées à la capacité comme mentionné à la section 2.3.2. Il est évident que la monocouche de TP est moins compacte et plus perméable que les celles des autres thiols. Cependant, une monocouche possédant un faible taux de recouvrement peut présenter une grande résistance vu l'orientation et l'organisation aléatoire des molécules qui bloque une plus grande partie de la surface.

L'épaisseur des monocouches (d) a été calculée d'après les mesures de capacité en prenant une valeur approximative de constante diélectrique moyenne de 2, qui est une valeur moyenne rapportée pour les alcanethiols [22-26] et le polyéthylène [27]. Ces épaisseurs sont donc des approximations, mais peuvent donner de l'information pertinente sur l'orientation des molécules à la surface. Comme l'épaisseur des monocouches est plus petite que la longueur théorique des molécules, deux interprétations peuvent expliquer cette différence : 1) les molécules ne sont pas orientées perpendiculairement à la surface; 2) les monocouches n'ont pas une densité maximale. L'angle d'inclinaison des molécules est donc passablement faussé par la faible densité des molécules à la surface. Il est plus exact d'affirmer que lorsque le nombre d'unité aromatique augmente, l'angle d'inclinaison des

molécules adsorbées diminue. Cette même affirmation peut être aussi appliquée lorsque le noyau aromatique et la tête soufrée sont séparés par une ou plusieurs entités aliphatiques.

3.5 CONCLUSION

Ce chapitre a permis de caractériser les monocouches auto-assemblées de différents thiols aromatiques sur l'or ainsi que de comprendre la chimie du lien S-Au. Les monocouches formées par ce type d'adsorption ne sont pas denses ni très organisées. L'adsorption est assez aléatoire et il existe bons nombres de défauts à la surface. Même si le temps d'incubation augmente, les taux de recouvrement deviennent constants dans le temps. Cette méthode de déposition a donc des limitations dont : 1) un temps de déposition long, 2) une difficulté de contrôler les taux de recouvrement, 3) la formation de monocouche mixte difficilement réalisable, 4) l'adsorption sensible à la présence de contaminants.

L'augmentation de la longueur des molécules par l'ajout de groupement phénylique suggère des interactions π - π plus importantes entre les adsorbats. Par contre, cet effet n'est pas véritablement observable vu les taux de recouvrements assez bas des monocouches (cf. tableau 3.1). Par contre, l'insertion d'un groupement méthylène entre le soufre et le cycle aromatique (3TBT vs 3TPT) a amené à des monocouches plus compactes et plus organisées due à une balance entre les interactions interchaînes et la géométrie adoptée du groupement thiolate sur l'or. Ce groupement méthylène augmente donc la flexibilité de la molécule. En résumé, la différence entre les deux thiophènes est le degré de liberté. Un carbone sp^3 a plus de degré de liberté et agit, dans ce cas-ci, comme un pont. Par la suite, il y a une plus

grande probabilité d'adopter le meilleur conformère afin de minimiser l'énergie du système.

Étant donnée que le taux de recouvrement est un facteur des plus importants dans la construction de monocouches polymérisables, une méthodologie électrochimique a été mise au point afin d'induire une concentration de surface plus élevée et sera exposée au prochain chapitre.

3.6 RÉFÉRENCES

- [1] D.-F. Yang et M. Morin. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **441**, 173 (1998).
- [2] Y-T. Tao, C-C.Wu, J-Y. Eu et W-L. Lin. *Langmuir*, **13**, 4018 (1997).
- [3] D. Qu et M. Morin. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **517**, 45 (2001).
- [4] S.C. Chang, I Chao et Y.T. Tao. *Journal of the American Chemical Society*, **116**, 6792 (1994).
- [5] A.A. Dhirani, W. Zehner, R.P. Hsung, P. Guyot-Sionnest et L. Sita. *Journal of the American Chemical Society*, **118**, 3319 (1996).
- [6] H.J. Himmel, A. Terfort et C. Wöll. *Journal of the American Chemical Society*, **120**, 12069 (1998).
- [7] W. Schmickler. *Interfacial Electrochemistry*, Oxford University Press, Oxyford. Chapitre 10 (1996).
- [8] M.E.G. Lyons dans : Prigogine, S. Rice (Eds.). *Advances in Chemical Physics*, Vol 96, Wiley, New York, p. 297-624 (1996).
- [9] S.W. Joo, S.W. Han et K.L. Kim. *Journal of Physical Chemistry B*, **103**, 10831 (1999).

- [10] K.V.G.K. Murty, M. Venkataramanan et T. Pradeep. *Langmuir*, **14**, 5446 (1998).
- [11] P.E. Laibinis, C.D. Bain et G.M. Whitesides. *Journal of Physical Chemistry*, **95**, 7017 (1991).
- [12] T. Nakamura, H. Konduh, M. Matsumoto et H. Nozoye. *Langmuir*, **12**, 5977 (1996).
- [13] J.M. Tour, L. Jones, D.L. Pearson, J.J.S. Lamda, T.P. Burgin, G.M. Whitesides, D.L. Allara, A.N. Parikh et S.V. Atre. *Journal of the American Chemical Society*, **117**, 9529 (1995).
- [14] A. Dhirani, R.W. Zehner, R.P. Hsung, P. Guyot-Sionnest et R.L. Sita. *Journal of the American Chemical Society*, **118**, 3319 (1996).
- [15] F. Buckel, F. Effengerger, C. Yan, A. Götzhäuser et M. Grunze. *Advanced Materials*, **12**, 901 (2000).
- [16] M.D. Porter, T.B. Bright, D.L. Allara et C.E.D. Chidsey. *Journal of the American Chemical Society*, **109**, 3559 (1987).
- [17] C.J. Sandroff et D.r. Herscbach. *Journal of Physical Chemistry*, **86**, 3277 (1982).
- [18] C. Miller, P. Cudent et M. Grätzel. *Journal of Physical Chemistry*, **95**, 877 (1991).
- [19] E. Sabatini, J. Cohen-Boulakia, M. Bruening et I. Rubinstein. *Langmuir*, **9**, 2974 (1993).
- [20] K. Bandyopadhyay, V. Patil, M. Sastry et K. Vijayamohanan. *Langmuir*, **14**, 3808 (1998).
- [21] W.K. Ford, C.B. Duke et A. Paton. *Journal of Physical Chemistry*, **78**, 4734 (1983).
- [22] N. Fishelson, I. Shkrob, O. Lev, J. Gun et A.D. Modestov. *Langmuir*, **17**, 403 (2001).
- [23] M.D. Porter, T.B. Bright, D.L. Allara et C.E.D. Chidsey. *Journal of the American Chemical Society*, **109**, 3559 (1987).

- [24] K. Slowinski, R.V. Chamberlain, R. Bilewicz et M. Majda. *Journal of the American Chemical Society*, **118**, 4709 (1996).
- [25] C. Miller, P. Cuendet et M. Gratzel. *Journal of Physical Chemistry*, **95**, 877 (1991).
- [26] J.A.M. Sondag-Huethorst et L.G. Fokkink. *Langmuir*, **17**, 3273 (2001).
- [27] V.L. Lanza et D.B. Hermann. *Journal of Polymer Science*, **28**, 622 (1958).

CHAPITRE IV

ÉLECTRODÉPOSITION DES MONOCOUCHEs D'ARYLTHIOLS ET D'ARYLTHIOPHÉNETHIOLS SUR UN SUBSTRAT D'OR (111)

4.1 INTRODUCTION

Dans le chapitre précédent, les monocouches ont été déposées par la technique la plus commune, soit en formant des monocouches auto-assemblées. D'après les résultats obtenus, les taux de recouvrement n'étaient pas assez complets pour poursuivre les études ultérieures. Pour cette raison, une technique de déposition alternative a été étudiée, soit la déposition électrochimique. Dans ce chapitre, il sera donc question de caractériser les monocouches de TP, de *p*-DTP, DPT, de 3TPT et de 3TBT obtenues par déposition oxydative et ce par différentes techniques électrochimiques et spectroscopiques et de comparer les résultats obtenus par rapport à ceux du chapitre III.

Un monocristal d'or (111) a été utilisé pour les analyses quantitatives électrochimiques. Un ménisque a alors été fait (cf. figure 4.1) afin d'exposer seulement la surface (111) de l'or. L'adsorption oxydative et la désorption réductive des thiolates (forme anionique induite par l'électrolyte basique) sont représentées respectivement par les équations 4.1 et 4.2 : où E représente la différence de potentiel appliquée à l'électrode. Celle-ci peut être générée par un balayage (voltampérométrie cyclique) ou par imposition d'un potentiel pendant un certain temps (chronoampérométrie - mode potentiostatique).



Une représentation plus explicite des deux phénomènes précédents peut être visualisée par la figure 4.1.

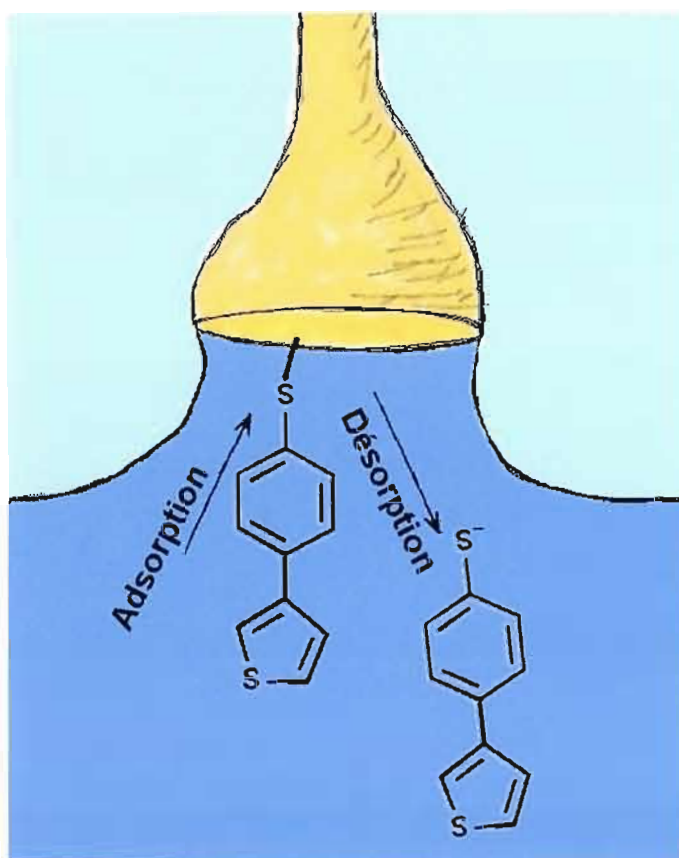


Figure 4.1 : Représentation des phénomènes d'adsorption et de désorption électrochimique de thiols sur le monocristal d'or (111), exemple présenté pour la molécule de 3TPT. Copiée avec la permission de Georgie Lazarov, B.Sc. chimie.

Dans ce chapitre, des études ont aussi été faites pour optimiser les conditions expérimentales de déposition oxydative, soit par la variation du potentiel de déposition, de la vitesse de balayage et par l'utilisation de différentes solutions électrolytiques. En effet, l'électrolyte et le solvant utilisés contrôlent partiellement l'adsorption des molécules sur la surface conductrice. Ceux-ci doivent solvater plus ou moins les composés à adsorber. Si les thiols ont plus d'affinité avec le solvant, les taux de recouvrement seront bas [1].

4.2 DÉPOSITION OXYDATIVE DES MONOCOUCHEs ARYLTHIOLS ET D'ARYLTHIOPHÉNETHIOLS

Déposition par balayage linéaire oxydatif

Les thiols d'intérêts ont été premièrement électrodéposés par balayage linéaire oxydatif dans une solution électrolytique aqueuse de 0,5 M KOH. La vitesse de balayage a été fixée à 20 mV s⁻¹. Lorsqu'une vitesse supérieure a été employée, les taux de recouvrement diminuaient sensiblement, certainement dû au fait que le temps de déposition était réduit. En effet, la proportion des molécules atteignant l'électrode pour subir le processus d'oxydation est limitée par la diffusion de celles-ci de la solution vers l'électrode.

Dans le cas du TP, du *p*-DTP et du DPT, les taux de recouvrement n'étaient pas maximaux, d'autres systèmes de solvant basés sur un mélange eau : EtOH ont été ensuite exploités. Le mélange eau : EtOH dans des proportions 1 :1 a amené à des résultats satisfaisants, c'est-à-dire à des taux de recouvrement d'environ 30% supérieurs par rapport au premier électrolyte utilisé. Un exemple de voltampérogramme cyclique obtenu pour le TP est

présenté à la figure 4.2. Des voltampérogrammes similaires ont été obtenus pour tous les autres thiols.

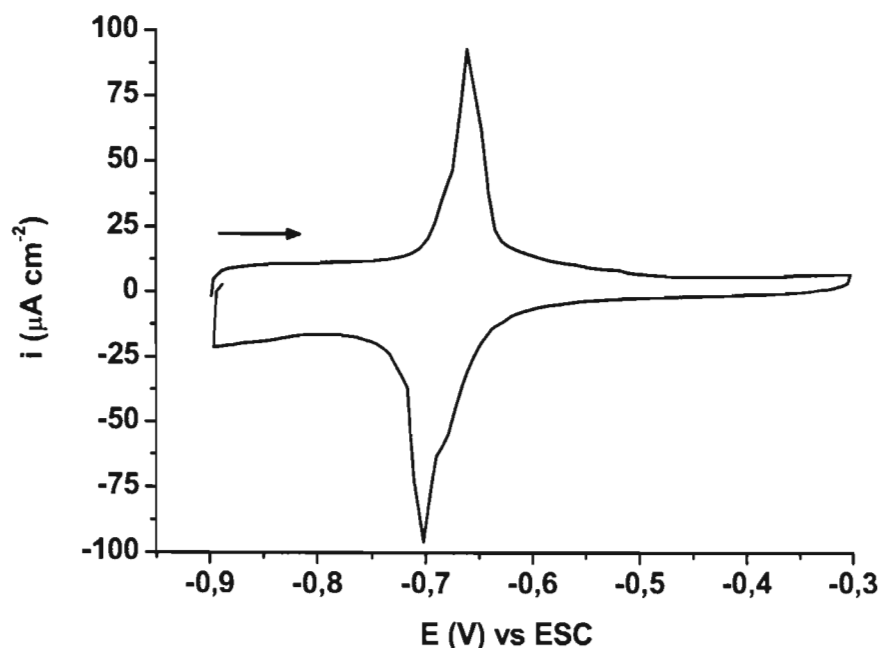


Figure 4.2 : Voltampérogramme cyclique de l'adsorption oxydative et de la désorption réductive des molécules de TP à la surface d'or (111): 5 mM TP / [0,5 M KOH / H₂O : EtOH 1 :1], $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

De par la figure 4.2, il est possible de voir concrètement le phénomène d'oxydo-réduction de surface. La présence d'un pic d'oxydation et d'un pic de réduction démontre la réversibilité du processus d'électrodéposition [2,3]. Les charges oxydatives et réductives sont sensiblement identiques parce que seulement une quantité fixe de thiols adsorbés peut être réduite par le balayage inverse (cf. équation 4.1 et 4.2). La forme symétrique des pics est représentative d'un processus de surface [4]. Étant donné que la réaction est limitée par la dimension de la surface, aucun courant de diffusion n'est visible comparativement à un système où les espèces électroactives sont en solution. Le courant résiduel (capacitif) après l'adsorption est faible, car

aucune réaction à l'électrode n'est alors possible (i.e. la surface est recouverte de molécules) [4]. Dans le cas où l'adsorption et la désorption sont des phénomènes totalement réversibles et applicable à un système de type Nerstien, le potentiel de pic anodique est identique au potentiel de pic cathodique. Comme il existe une différence de potentiel entre les deux pics de la figure 4.2, les deux phénomènes ne suivent pas la même cinétique (cf. section 2.2.2. et section 3.2).

Le tableau 4.1 présente les principaux résultats obtenus par cette technique de déposition. Les taux de recouvrement ont été obtenus par intégration de la charge réductive relative au pic de désorption décrits dans le chapitre II (cf. section 2.3.1).

Tableau 4.1

Taux de recouvrement des différentes monocouches de thiols aromatiques sur l'or (111) déposées par balayage linéaire oxydatif, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; moyenne d'au moins six essais

	$\Gamma (\times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2})$	$E_{pa} (\text{V})$	$E_{pc} (\text{V})$
TP	$5,0 \pm 0,4$	$-0,69 \pm 0,04$	$-0,70 \pm 0,04$
<i>p</i>-DTP	$5,1 \pm 0,4$	$-0,65 \pm 0,05$	$-0,68 \pm 0,06$
DPT	$5,1 \pm 0,3$	$-0,66 \pm 0,03$	$-0,71 \pm 0,03$
3TPT	$5,0 \pm 0,4$	$-0,67 \pm 0,03$	$-0,75 \pm 0,03$
3TBT	$5,8 \pm 0,3$	$-0,85 \pm 0,02$	$-0,98 \pm 0,02$

Les taux de recouvrement obtenus par cette méthode sont tous plus élevés que ceux obtenus par l'adsorption spontanée (cf. tableau 3.1). Cette méthode de déposition génère des monocouches plus compactes et certainement plus organisées. L'application d'un potentiel oxydatif facilite alors l'adsorption des arylthiolates sur l'or.

La densité de molécules à la surface est semblable pour les monocouches de TP, de *p*-DTP, de DPT et de 3TPT en considérant l'erreur expérimentale. Une comparaison peut être faite relativement au taux de recouvrement et au potentiel de désorption des monocouches de 3TPT et de 3TBT. Le déplacement du potentiel du pic de réduction vers une valeur négative suggère une désorption plus difficile due à l'augmentation des interactions inter-adsorbats relatives à une plus grande concentration des molécules à la surface. Étant donné qu'il existe une différence de potentiel entre les pics oxydatifs et réductifs (effet marqué pour la monocouche de 3TBT), il est possible d'émettre l'hypothèse que le phénomène d'adsorption et de désorption n'admet pas le même mécanisme. En effet, l'étape limitante de l'adsorption est la formation de centres de nucléation, tandis que celle de la désorption est la création de centres de défaut [5-7].

Les taux de recouvrement obtenus par cette méthode ne sont pas maximaux et ce possiblement parce que le temps de déposition est trop faible. Pour cette raison, un temps plus long a été utilisé afin d'adsorber un maximum de molécules à la surface et ce par l'application d'un potentiel oxydatif pendant un certain temps.

Déposition par la chronoampérométrie

Lorsqu'un balayage de potentiel entre -0,75 V et -0,3 V est effectué à 20 mV s⁻¹ (cf. figure 4.2), le temps de déposition est d'environ vingt secondes. En maintenant un potentiel oxydatif pendant un certain temps, il peut être possible d'augmenter la concentration de surface des thiols sur l'or. Un potentiel de -0,5 V a été choisi et ce en accord avec les explications de la section 2.2.2. À ce potentiel, il n'y a présence d'aucune réaction faradique

parasite et celui-ci est assez oxydatif pour pouvoir déposer les thiols sur la surface.

Après l'étape du potentiostatique, un balayage réductif a été fait afin de désorber les monocouches. La charge associée au pic réductif va être utilisée pour calculer les taux de recouvrement. Cette méthode de calcul génère des résultats identiques à celle de l'intégration du chronoampérogramme. Étant donné que le but de cette expérience n'est pas de faire des études cinétiques, il est plus commode et plus simple d'intégrer le pic du courant en fonction du temps (i.e. charge réductive).

Un exemple de l'effet de l'adsorption des molécules de manière potentiostatique sur la charge réductive est présenté par le voltampérogramme cyclique pour le TP de la figure 4.3 pour un temps de déposition de quinze minutes. Des voltampérogrammes cycliques similaires ont été obtenus pour toutes les autres monocouches de thiols.

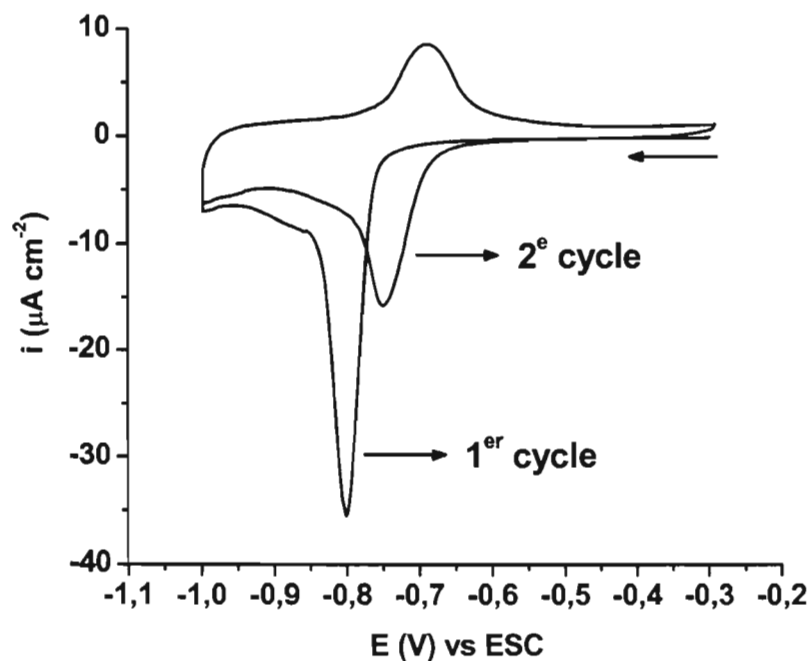


Figure 4.3 : Désorption réductive après application du potentiel oxydatif (-0,5 V vs ECS) pendant quinze minutes (1^{er} cycle). Adsorption et désorption des TP à la surface d'or (111) (2^e cycle); 5 mM TP / [0,5 M KOH / H₂O : EtOH 1 :1], $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Cette figure confirme l'hypothèse qu'un temps de déposition plus long agencé à l'application d'un potentiel oxydatif cause une augmentation de la charge réductive (cf. tableau résumé 4.2). Le déplacement négatif du potentiel de pic réductif signifie qu'il est plus difficile de créer un centre de défaut et ce en accord avec un taux de recouvrement plus dense comme expliqué précédemment. Une fois qu'il existe quelques défauts, il y a une désorption rapide des molécules de TP et ceci donne l'apparence étroite du pic réductif [4].

Le temps de déposition choisi a été celui qui donne lieu à des taux de recouvrement optimaux. Pour tous les thiols aromatiques étudiés, un temps de quinze minutes a été suffisant (cf. exemple pour 3TPT et 3TBT ; figure

4.4). Une variation positive de 30 à 60% des taux de recouvrement a été observée par rapport à ceux obtenus par la déposition spontanée (cf. tableau 3.1.).

Le tableau 4.2 résume les résultats obtenus par la technique de déposition potentiostatique pour les différents thiols aromatiques étudiés. Les taux de recouvrement ont été obtenus par intégration de la charge réductive relative au pic de désorption après déposition potentiostatique.

Tableau 4.2

Taux de recouvrement de thiols aromatiques sur l'or (111) déposés potentiostatiquement (-0,5 V vs ESC) pendant 15 minutes, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; moyenne d'au moins six essais

	$\Gamma (\times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2})$	$E_{pc} (\text{V})$	$\Delta E_{pc} (\text{mV})^1$
TP	$7,0 \pm 0,3$	$-0,80 \pm 0,03$	-58
<i>p</i>-DTP	$7,6 \pm 0,4$	$-0,74 \pm 0,05$	-50
DPT	$7,2 \pm 0,3$	$-0,77 \pm 0,03$	-60
3TPT	$5,5 \pm 0,3$	$-0,75 \pm 0,03$	-50
3TBT	$7,9 \pm 0,2$	$-1,04 \pm 0,02$	-60

¹ ΔE_{pc} est la différence de potentiel entre le pic de désorption obtenue par déposition potentiostatique (cf. tableau 4.2; E_{pc}) et par balayage linéaire oxydatif (cf. tableau 4.1; E_{pc}).

Il est à remarquer que cette technique de déposition génère des monocouches de densité maximale dans pratiquement tout les cas, sauf pour le 3TPT. Étant donné que les taux de recouvrement sont élevés, l'adsorption des molécules contenant deux fonctions thiols se fait possiblement par une seule des deux (cf. section 3.2) [8]. L'augmentation du taux de recouvrement est associée à un déplacement négatif (50 à 60 mV) du pic de désorption réductive. Les résultats obtenus pour le 3TPT et le 3TBT du tableau précédent peuvent être comparés avec ceux déjà publiés pour la déposition

de thiénylalkylthiol [9]. Il est possible de remarquer que les taux de recouvrement obtenus dans le cas de ces molécules sont plus hauts tandis que les potentiels auxquels ont lieu la déposition et la désorption sont sensiblement les mêmes pour des conditions similaires. Afin de comprendre la différence entre les taux de recouvrement des deux arylthiophénethiols, une étude du taux de recouvrement en fonction du temps de déposition a été faite.

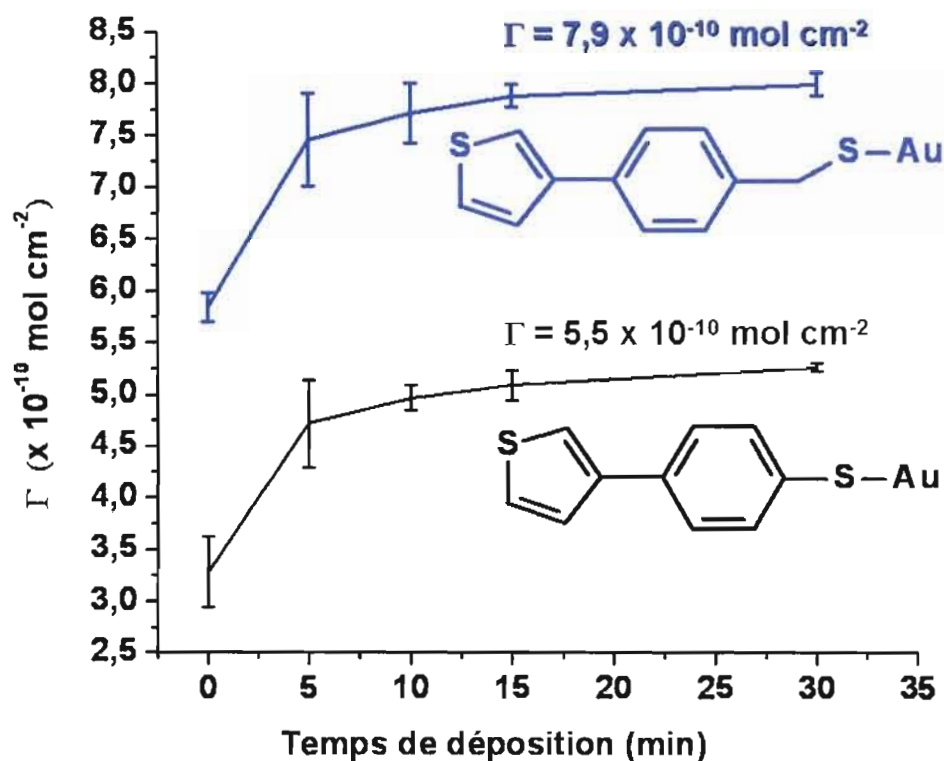


Figure 4.4 : Relation entre les taux de recouvrement des monocouches de 3TPT et de 3TBT et le temps de déposition potentiostatique à un potentiel de -0,5 V vs ESC ; 5 mM composés / 0,5 M KOH.

Cette figure montre aisément l'accroissement du taux de recouvrement en fonction du temps de déposition. Les valeurs atteignent un plateau à environ quinze minutes de déposition. La différence entre les taux de recouvrement

des deux d'arylthiophénethiols est certainement due à l'ajout de la fonction méthylène qui augmente le degré de liberté de la molécule de manière à maximiser les interactions $\pi-\pi$ entre les cycles aromatiques. Les molécules possèdent donc plus de liberté dans leurs arrangements spatiales. Il est possible de comparer les taux de recouvrement avec d'autres thiols d'intérêts, soit le benzylmercaptan qui possède lui aussi un groupement méthylène entre la fonction d'ancrage et le noyau aromatique. Le taux de recouvrement maximal reporté est de $8,1 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ [10]. L'octanethiol, qui est environ de même longueur de chaîne que les molécules étudiées, a quant à lui un taux de recouvrement maximal de $7,7 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ [8]. Il est alors possible de dire que le taux de recouvrement pour la monocouche de 3TBT est maximal dans les conditions de déposition employées.

Pour ce qui est de la monocouche de 3TPT, il est fort possible que celle-ci ne soit pas à son maximum de densité. L'effet de la conjugaison supplémentaire par l'addition de deux systèmes aromatiques qui diminue la densité électronique sur le soufre peut être une explication plausible à ces résultats comme le montre les structures solvatées de l'HOMO de la figure 4.5. Par contre, la plus forte inclinaison des molécules de 3TPT comparativement celles de 3TBT (cf. section 3.4) peut aussi amoindrir la concentration calculée des molécules à la surface. Une combinaison des deux explications précédentes peut être émise comme hypothèse.

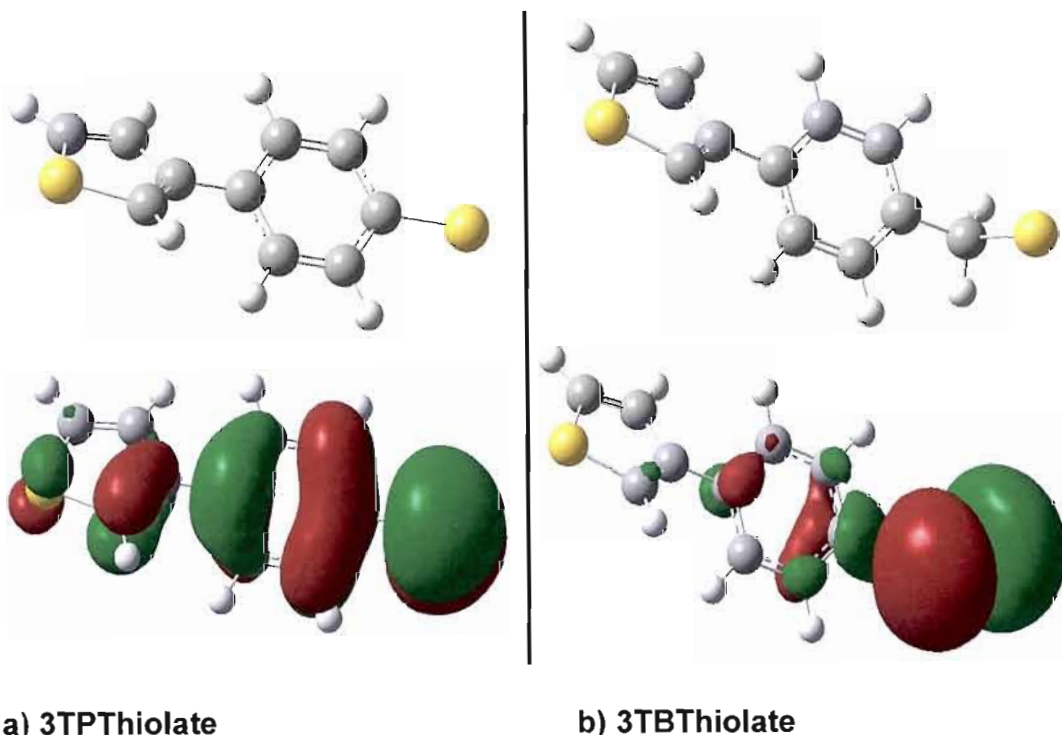


Figure 4.5 : Représentation de l'HOMO du a) 3TPThiolate et du b) 3TBThiolate dans des conditions solvatées (eau); corrélation avec les structures optimisées correspondantes; Gaussian 98, HF, 6-31G, modèle de solvation ($\epsilon = 78,39$) I-PCM.

La figure 4.5 montre très explicitement l'accentuation de la densité électronique sur le soufre lorsque celui-ci est découplé du système aromatique par l'insertion d'un espaceur alkyl. Les structures optimisées des deux molécules sont aussi présentées dans cette figure. Les deux cycles aromatiques, soit le noyau benzénique et le thiophène, ne sont pas conjugués de manière linéaire. Il existe un angle dièdre (i.e. équivalent à l'angle entre les plans des deux systèmes aromatiques) d'environ 35° entre les deux cycles, ce qui amène à une diminution de la conjugaison. Les effets de cette perte ainsi que ses conséquences seront expliqués dans le chapitre V. Il est à noter que le recouvrement orbitalaire peut être augmenté en utilisant des noyaux aromatiques à cinq membres au lieu du benzène.

Cependant, ce type de noyaux aromatiques cause d'énormes problèmes lors de la synthèse de ces composés et diminue aussi grandement le contrôle de l'étape de polymérisation.

4.3 CARACTÉRISATION DES MONOCOUCHEs PAR SIE

Les monocouches électrodéposées dans les conditions optimales ont été caractérisées par SIE. Des mesures de capacités de double couche et de résistances au transfert de charge ont été faites dans les mêmes conditions que celles déposées spontanément (cf. section 3.4). Il sera donc possible de procéder à une comparaison entre les résultats obtenus.

Tableau 4.3

Caractérisation des monocouches électrodéposées potentiostatiquement par SIE; moyenne d'au moins six essais

	$C_{dl} (\mu F cm^{-2})^1$	$R_{tc} (k\Omega cm^{-2})^1$	$d (\text{\AA})$	$L (\text{\AA})^2$	θ° ³
TP	$4,8 \pm 0,2$	$3,1 \pm 1,2$	3,7	6	38
p-DTP	$10,2 \pm 0,8$	$2,9 \pm 1,3$	1,8	7	59
DPT	$3,4 \pm 0,4$	$7,0 \pm 1,5$	5,2	10	44
3TPT	$2,8 \pm 0,3$	$8,4 \pm 1,7$	6,3	8,7	32
3TBT	$2,1 \pm 0,1$	$26,1 \pm 1,9$	8,4	9,4	19
Au (111)	14 ± 3	$0,164 \pm 0,054$	n.d.	n.d.	n.d.

¹ Erreur < 1,5% sur les paramètres calculés par le circuit électrique équivalent de Randles.

² Longueurs théoriques calculées par le logiciel *CAChe* 6.1, Fujitsu 2000-2003.

³ Angles d'inclinaison calculés par rapport à la normale à la surface (équation 2.7).

Les capacités mesurées de même que les incertitudes sont toutes plus petites dans le cas de monocouches électrodéposées en comparaison avec celles chimisorbées spontanément. La résistance au transfert de charge croît

aussi et est en corrélation avec la diminution de la capacité. La surface d'or est donc plus bloquée par les adsorbats et il existe moins de défauts au sein de la monocouche. Les mesures de capacité et d'angle d'inclinaison des molécules sont similaires à ceux rapportés par d'autres équipes pour les mêmes types de molécules [10-14]. L'orientation inclinée des molécules ayant un soufre aromatique suggère une hybridation sp^3 plus favorable qu'une hybridation sp . Pour le 3TBT ainsi que pour la monocouche de BT (molécule ayant un espaceur CH_2), une hybridation sp^3 du soufre est encore plus favorable afin de pouvoir rencontrer une densité de molécules importante à la surface [10,14,15].

Pour la monocouche de *p*-DTP, la diminution de la capacité n'est pas très marquée. Celle-ci peut être attribuée à la charge négative du soufre terminal qui crée une charge à l'interface de l'électrode/adsorbat/solution [8]. Une valeur similaire ($9,9 \pm 0,7 \mu F cm^{-2}$) a été obtenus pour une monocouche de 1,4-dithiobutane qui est environ de même longueur de chaîne que le *p*-DTP et présente lui aussi un soufre terminal libre [16, p. 192]. Un effet analogue a également été remarqué pour une monocouche de $HO_2CH-(CH_2)_5-SH$ déposée électrochimiquement dans des conditions basiques où la capacité reportée est de $10,3 \mu F cm^{-2}$ [17]. Même si la capacité de la monocouche de *p*-DTP est passablement élevée, une résistance au transfert de charge semblable à celle de la monocouche de TP est observée. Il est possible que les molécules de *p*-DTP soient positionnées de manière assez aléatoire pour bloquer la surface convenablement.

Une observation intéressante est la diminution importante de la capacité obtenue pour la monocouche de 3TBT de même que l'accroissement important de la résistance au transfert de charge. Ces résultats couplés au taux de recouvrement élevé confirme la présence d'une monocouche dense,

organisée et contenant très peu de défauts. De plus, l'angle d'inclinaison calculé est plus petit que l'angle d'inclinaison moyen de 30° des alcanethiols sur l'or [18-20]. La rotation des noyaux benzéniques des molécules de 3TBT due à l'ajout du groupement méthylène ainsi que l'hybridation sp^3 du soufre du thiol est certainement à l'origine de cette faible inclinaison. Cette observation a aussi été reporté Rifai *et al.* pour des études par IRRAS concernant la molécule de 1,4-diméthylthiolbenzène [21].

Les résultats obtenus dans la présente section sont sujets à quelques haros. Même si les taux de recouvrements sont élevés, la présence de défauts dans la monocouche de même que la qualité de la surface d'or (111) (i.e. terrasses et escaliers) peuvent avoir une influence sur les mesures [22,23]. L'effet tunnel et le transfert d'électron via les molécules conductrices peuvent amener à un transfert d'électron minime et fausser partiellement l'interprétation des résultats obtenus par la SIE.

En résumé, une méthodologie a été développée afin d'engendrer des monocouches facilement contrôlables ayant des taux de recouvrement maximaux en un temps relativement court. La chimie du lien S-Au pour les thiols aromatiques a été exploitée afin de bien comprendre les différents paramètres qui sont impliqués dans l'adsorption de surface de ce type de molécules.

Il sera question dans la prochaine section de caractériser les monocouches de thiols aromatiques qui possèdent un potentiel à la polymérisation et ce dans le but de poursuivre les objectifs visés, soit la formation d'un polymère de surface.

4.4 CARACTÉRISATION DES MONOCOUCHEs POLYMÉRISABLES PAR LA XPS

Les molécules de *p*-DTP, de 3TPT et de 3TBT possèdent toutes un thiol ou un thiophène qui peut être polymérisé. Cette caractéristique sera mise à profit afin de former des structures de surface polymériques. Afin de caractériser davantage ces monocouches, des analyses par la XPS ont été accomplies. Cette technique d'analyse spectroscopique est en fait une étude élémentaire de surface. De par les énergies des électrons éjectés, il sera possible de connaître la nature des éléments chimiques présents à la surface. La XPS de l'atome de soufre sera particulièrement exploitée. Celle-ci donnera de l'information sur le type de lien S-Au existant à la surface. L'atténuation du signal de l'or par l'adsorption de molécules permettra d'estimer l'épaisseur du film (i.e. section 2.4.2).

Les monocouches ont été déposées potentiostatiquement par les conditions décrites dans la section 2.3.2, soit par application d'un potentiel oxydatif (-0,5 V vs ESC) pendant quinze minutes en utilisant des substrats d'or (111). La figure 4.6 présente les spectres XPS des niveaux S 2p pour les trois monocouches polymérisables. Ces spectres présentent deux types de soufre. Le dédoublement du niveau 2p du S ($2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$) est dû à l'éclatement spin-orbital.

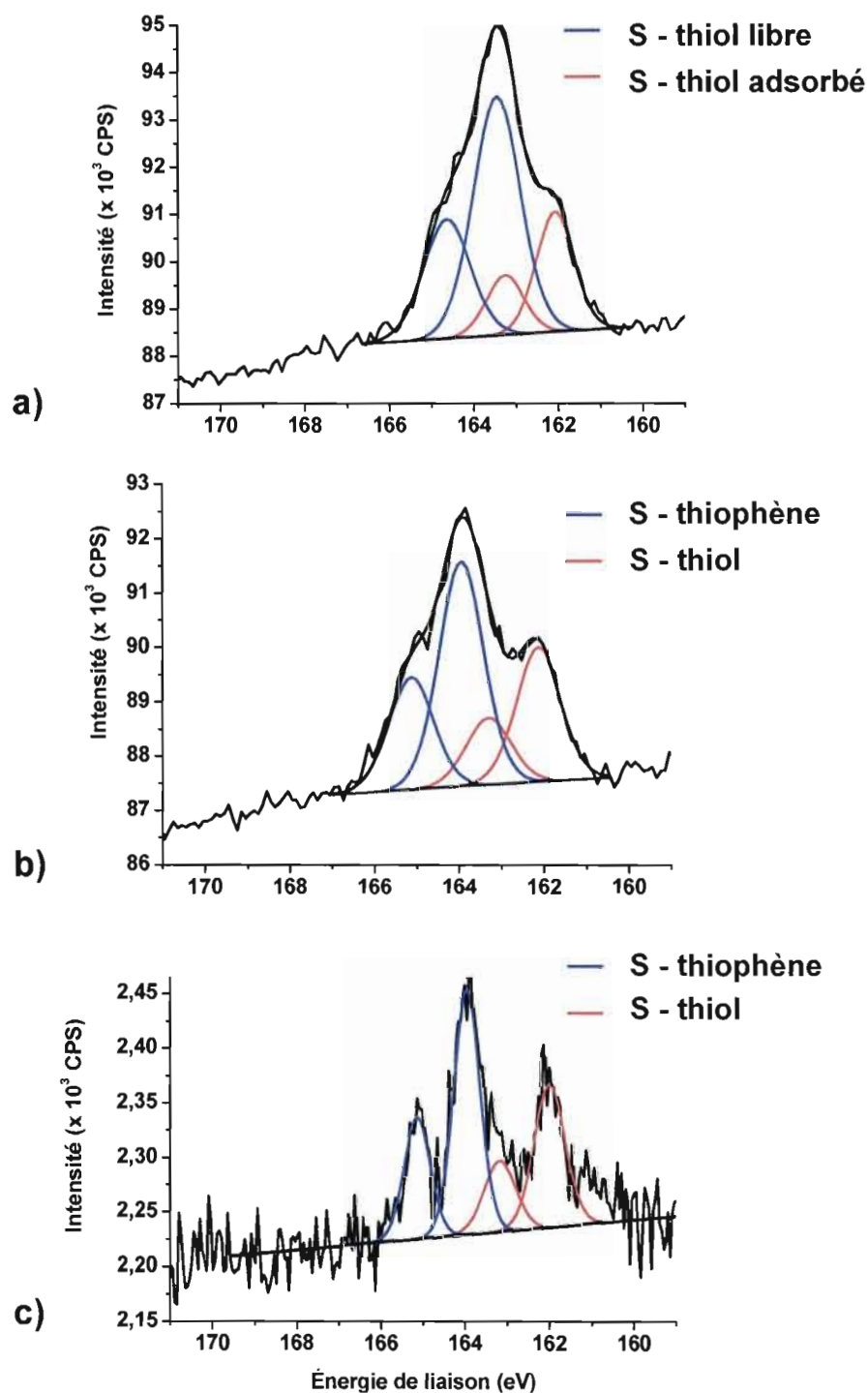


Figure 4.6 : Spectres XPS des niveaux S 2p des monocouches électrodéposées potentiostatiquement sur un substrat d'or (111) de a) *p*-DTP, b) 3TPT et c) 3TBT.

Le tableau 4.4 présente l'assignement des pics pour ces trois monocouches.

Tableau 4.4

Valeurs d'énergie de liaison (EL) pour les pics relatifs aux deux types de soufre des monocouches de *p*-DTP, 3TPT et de 3TBT électrodéposées potentiostatiquement sur un substrat d'or (111)

	EL S chimisorbé (eV)		EL S non-adsorbé (eV)	
	2p _{3/2}	2p _{1/2}	2p _{3/2}	2p _{1/2}
<i>p</i>-DTP	162,0	163,2	163,6	164,8
3TPT	162,0	163,3	163,5	165,1
3TBT	162,0	163,2	163,9	165,1

Dans le cas du *p*-DTP il existe deux types de soufre, ceux-ci ne sont alors pas liés de manière identique à la surface. Le ratio des intensités des pics S 2p_{3/2}, soit $I(162,0 \text{ eV}) / I(163,6 \text{ eV})$ montre un rapport de 0,68. Ce résultat indique que le soufre correspondant au pic le moins intense (162,0 eV) est plus près de la surface que l'autre soufre. Le pic à 162,0 eV est alors assigné au soufre chimisorbé tandis que le pic à 163,6 eV correspond au soufre non adsorbé. Cet assignement est en accord avec des études XPS antérieures faites sur des arylthiols chimisorbés sur l'or [13,24-26]. Ceci permet de confirmer l'hypothèse que l'adsorption de cette molécule sur l'or se fait par un seul des deux soufres. En effet, comme le taux de recouvrement de cette monocouche était élevé, le signal XPS du soufre près de la surface d'or décroît dû à un effet d'écran par la présence d'une couche organique. Le second soufre est donc libre et accessible pour participer à des réactions chimiques, notamment la polymérisation (cf. chapitre V).

En utilisant l'atténuation du signal XPS du pic 4f de l'or dû à la présence de la monocouche de *p*-DTP, il est possible d'estimer l'épaisseur du film [27,28].

Cette méthode donne une épaisseur de 6,6 Å. Ce résultat est compatible avec un haut recouvrement des molécules à la surface, calculé par intégration de la charge réductive, et une orientation relativement verticale des molécules.

Pour le 3TPT, deux types de soufre sont encore observables. Le pic à 162,0 eV est assigné au niveau $2p_{3/2}$ du soufre adsorbé, c'est-à-dire au soufre du thiol et ce en accord avec les analyses XPS faites pour la monocouche de *p*-DTP. Le pic à 163,5 eV est alors assigné au $2p_{3/2}$ du soufre de l'entité thiophène. De plus, basé sur le fait que les thiophènes adsorbés sur une surface d'or peuvent être déplacés par des thiols [29], le pic le moins intense (162,0 eV) peut être identifié au thiol chimisorbé et le pic à 163,5 eV à celui du thiophène à l'interface du vide. Cet assignation est en accord avec des études XPS antérieures faites sur des thiénylalkanethiols, polythiophène et polythiophène fonctionnalisés chimisorbés sur l'or [9,28,30-34].

Encore une fois, le ratio des intensités des pics $2p_{3/2}$, soit $I(162,0 \text{ eV}) / I(163,5 \text{ eV})$ montre un rapport de 0,67. Ce résultat indique que le soufre correspondant au pic le moins intense (162,0 eV) est plus près de la surface que l'autre soufre. Ceci permet de confirmer l'hypothèse que l'adsorption des molécules de 3TPT sur l'or se fait par un seul des deux soufres, en occurrence par celui du thiol [35]. Les positions des pics de même que leurs intensités relatives sont identiques à ce qui est observé pour la monocouche de *p*-DTP. Il est alors convenable de dire que ces molécules s'adsorbent de manière similaire. La méthode de l'atténuation du signal XPS du pic 4f de l'or afin d'estimer l'épaisseur du film donne environ la même valeur d'épaisseur ($d = 6,6 \text{ Å}$) que celle calculée pour la monocouche de *p*-DTP.

Une analyse XPS de la monocouche spontanément adsorbée de 3TPT a aussi été faite comme point de comparaison et présentée à la figure 4.7.

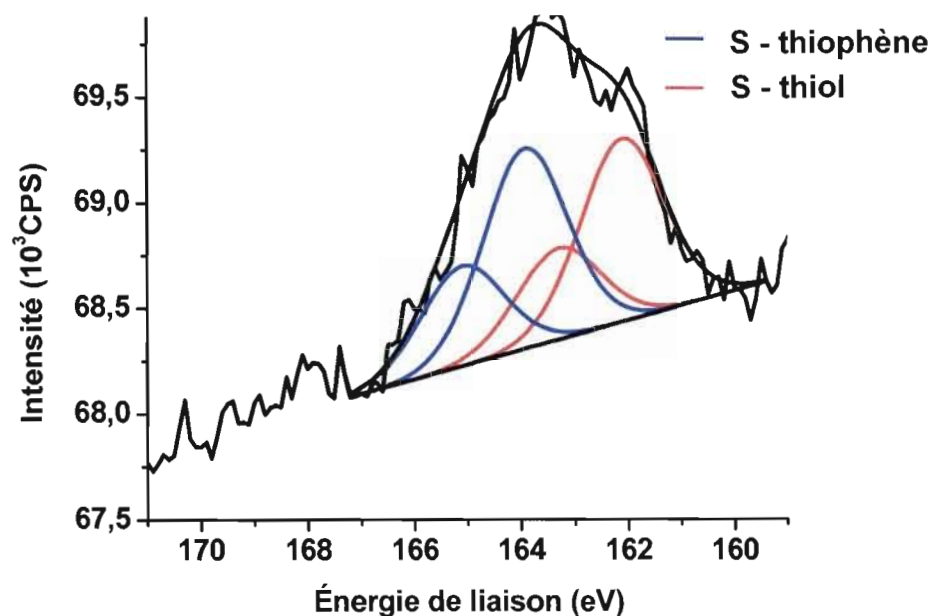


Figure 4.7 : Spectre XPS des niveaux S 2p de la monocouche de 3TPT adsorbée spontanément sur un substrat d'or (111).

La présence des deux types de soufre caractéristiques du thiol et du thiophène est encore observable et ce aux mêmes énergies de liaison que précédemment. L'adsorption spontanée des molécules de 3TPT se fait donc de la même manière que pour l'électrodéposition. Par contre, le ratio des intensités des pics S 2p_{3/2}, soit $I(162,0 \text{ eV}) / I(163,8 \text{ eV})$ montre un rapport de 1. Ce résultat indique que le soufre du thiol est aussi visible que celui du thiophène. Le faible taux de recouvrement obtenus pour ce type d'adsorption explique ce ratio et dans ce cas l'effet d'écran n'est pas réellement visible. La différence d'intensité entre les signaux observés est une conséquence directe du fait que la monocouche électrodéposée potentiostatiquement est plus organisée et plus compacte que celle adsorbée spontanément. Les mêmes résultats ont été obtenus par Noh *et al.* [36] dans l'étude de monocouches adsorbées spontanément de thiophène et de 2,5-diméthylthiophène sur l'or

(111). Noh *et al.* relèvent des différences marquées dans les différents types de liens S-Au suggérant différentes adsorptions possibles des molécules sur l'or. Le calcul de l'épaisseur du film ne peut être fait dans ce cas-ci, car l'équation empirique 2.12 n'est valable que pour des monocouches denses.

Pour ce qui est de l'analyse XPS de la monocouche de 3TBT, des résultats quasi-identiques ont été obtenus comparativement à la monocouche de 3TPT électrodéposée potentiostatiquement. La différence majeure réside dans l'intensité des pics. Ceux-ci ont une intensité moindre et présente un bruit de fond supérieur. Ces observations peuvent être reliées au fait que la monocouche de 3TBT présente un taux de recouvrement plus haut et un angle d'inclinaison des molécules plus petite. L'effet d'écran discuté précédemment est possiblement plus important ce qui cause une dispersion importante des électrons éjectés et diminue l'intensité des signaux observés. L'étroitesse des pics peut aussi indiquer une meilleure organisation des molécules à la surface. Tout comme précédemment, le calcul de l'épaisseur du film donne environ la même valeur d'épaisseur que celles calculées pour les monocouches de *p*-DTP et de 3TPT.

4.5 CONCLUSION

Une comparaison entre les méthodes de déposition ne laisse aucun doute sur la supériorité de la technique d'électrodéposition potentiostatique. L'électrodéposition est une méthode beaucoup plus rapide et efficace que l'adsorption spontanée. Cette technique offre une bonne reproductibilité avec des taux de recouvrement élevés. De plus, les analyses par SIE et par XPS suggèrent que les monocouches obtenues par électrodéposition sont plus organisées et compactes.

Une importante contribution à la compréhension du phénomène d'adsorption d'arylthiols et d'arylthiophénethiols a été fournie par les différentes techniques d'analyses utilisées. Il a ainsi été possible d'observer une différence significative dans les processus d'adsorption dépendamment de la densité électronique sur le soufre servant d'ancrage sur l'or. La déprotonation du soufre du thiol par les conditions basiques facilite le processus d'adsorption. En résumé, si la charge du thiolate est stabilisée par la délocalisation des électrons dans tout le système conjugué, il y a alors diminution de la réactivité d'adsorption de la molécule. En effet, la charge étant moins importante, le soufre du thiolate aura plus de difficulté à réagir avec le substrat d'or pour former une liaison chimique, ce qui implique une adsorption plus lente. Le fait d'induire un potentiel oxydatif augmente la réactivité à la surface causant ainsi une augmentation de la vitesse de déposition. Il a aussi été vu que l'ajout d'un espaceur méthylène permet une meilleure rotation des molécules de manière à optimiser leur configuration sur la surface.

La XPS a aussi permis de supporter l'assignation de la charge réductive liée à un phénomène de désorption à un électron (i.e. adsorption provenant du lien $S_{\text{thiolate}}\text{-Au}$) pour les molécules possédant la possibilité d'une biadsorption. Vu la présence d'un soufre libre, des réactions de polymérisation de surface pourront être possibles.

Dans le prochain chapitre, il sera en outre question d'évaluer le potentiel à la polymérisation des adsorbats entre eux. La voltampérométrie cyclique sera exploitée afin de sonder en continu les différents phénomènes d'oxydation qui peuvent se produire au sein d'une monocouche polymérisable.

4.6 RÉFÉRENCES

- [1] D.Qu et M. Morin. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **524-525**, 77 (2002).
- [2] E. Laviron. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **52**, 355 (1974).
- [3] S. Srinivasan et E. Gileadi. *Electrochimica Acta*, **11**, 321 (1966).
- [4] A.J. Bard et L.R. Faulkner. *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications Second Edition*, John Wiley and Sons Inc., New York, p. 580-631 (2001).
- [5] D.Qu et M. Morin. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **517**, 45 (2001).
- [6] D.Qu et M. Morin. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **565**, 235 (2004).
- [7] D-F. Yang et M. Morin. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **441**, 173 (1998).
- [8] S.Rifai, M. Laferrière, D. Qu, D.D.M. Wayner, C.P. Wilde et M. Morin, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **531**, 111 (2002).
- [9] G. Zotti, S. Zecchin, B. Vercelli, A. Berlin, S. Grimoldi, L. Groenendaal, R. Bertoncello et M. Natali. *Chemistry of Materials*, **17**, 3681 (2005).
- [10] Y-T. Tao, C-C.Wu, J-Y. Eu et W-L. Lin. *Langmuir*, **13**, 4018 (1997).
- [11] E. Sabatani, J. Cohen-Boulakia, M. Bruening et I. Rubinstein. *Langmuir*, **9**, 2974 (1993).
- [12] H.H. Jung, Y. Do Won, S. Shin et K. Kim. *Langmuir*, **15**, 1147 (1999).
- [13] C.M. Whelan, C.J. Barnes, C. Grégoire et J.-J. Pireaux. *Surface Science*, **454-456**, 67 (2000).
- [14] C.A. Szafranski, W. Tanner, P.E. Laibinis et R.L. Garrell. *Langmuir*, **14**, 3570 (1998).

- [15] H. Sellers, A. Ulman, Y. Shnidman et J.E. Eilers. *Journal of the American Chemical Society*, **115**, 9389 (1993).
- [16] S. Rifai. *Electrodeposition of Bilayers of Dithiols : A New Route to Complex Organic Interfaces*. Thèse de doctorat, Ottawa, Université d'Ottawa et Institut de Chimie d'Ottawa-Carleton. 243 p. (2002).
- [17] S.-I. Imabayashi, M. Iida, D. Hobara, Z.Q. Feng, K. Niki et T. Kakiuchi. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **428**, 33 (1997).
- [18] R.G. Nuzzo, B.R. Zegarski et L.H. Dubois. *Journal of the American Chemical Society*, **109**, 733 (1987).
- [19] A.N. Parikh et D.L. Allara. *Journal of Chemical Physics*, **96**, 927 (1992).
- [20] R.G. Nuzzo, E.M. Korenic et L.H. Dubois. *Journal of Chemical Physics*, **93**, 767 (1990).
- [21] S. Rifai et M. Morin. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **550-551**, 277 (2003).
- [22] O. Chailapakul et R.M. Crooks. *Langmuir*, **11**, 1329 (1995).
- [23] O. Chailapakul et R.M. Crooks. *Langmuir*, **9**, 884 (1993).
- [24] M. Zharnikov et M. Grunze. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **13**, 11333 (2001).
- [25] S. Frey, V. Stadler, K. Heister, W. Eck, M. Zharnikov et M. Grunze. *Langmuir*, **17**, 2408 (2001).
- [26] C.M. Whelan, C.J. Barnes, C.G.H. Walker et N.M.D. Brown. *Surface Science*, **425**, 195 (1999).
- [27] P.E. Laibinis, C.D. Bain et G.M. Whitesides. *Journal of Physical Chemistry*, **95**, 7017 (1991).
- [28] H. Okawa, T. Wada, H. Sasabe, K. Kajikawa, K. Seki et Y. Ouchi. *Japanese Journal of Applied Physics*, **39**, 252 (2000).
- [29] M.H. Dishner, P. Taborek, J.C. Hemminger et F.J. Feher. *Langmuir*, **14**, 6676 (1998).

- [30] H. Ahn, M. Kim, D.J. Sandman et J.E. Whitten. *Langmuir*, **19**, 5303 (2003).
- [31] B. Liedberg, Z. Yang, I. Engquist, M. Wirde, U. Gelius, G. Götz, P. Bäuerle, R.-M. Rummel, Ch. Ziegler et W. Göpel. *Journal of Physical Chemistry B*, **101**, 5951 (1997).
- [32] A. Nambu, H. Kondoh, I. Nakai, K. Amemiya et T. Ohta. *Surface Science*, **530**, 101 (2003).
- [33] J. Noh, E. Ito, K. Nakajima, J. Kim, H. Lee et M. Hara. *Journal of Physical Chemistry B*, **106**, 7139 (2002).
- [34] G. Liu, J.A. Rodriguez, J. Dvorak, J. Hrbek et T. Jirsak. *Surface Science*, **505**, 295 (2002).
- [35] T. Nakamura, H. Kondoh, M. Matsumoto et H. Nozoye. *Langmuir*, **12**, 5977 (1996).
- [36] J. Noh, E. Ito, T. Araki et M. Hara. *Surface Science*, **532-535**, 1116 (2003).

CHAPITRE V

FORMATION DE MULTICOUCHE DE *p*-DITHIOPHÉNOL ET POLYMÉRISATION DE SURFACE D'ARYLTHIOPHÈNETHIOLS SUR UN SUBSTRAT D'OR (111)

5.1 INTRODUCTION

Comme mentionné dans le chapitre I, l'élaboration d'un capteur chimique implique quatre grandes étapes [1], soit le développement d'un matériel chimique interfacial sensible, l'intégration de ce matériel à un système de transduction, la conception d'un algorithme de reconnaissance moléculaire et finalement l'assemblage du système. Le développement d'une méthode de déposition générant une monocouche complète de molécules organiques conductrices sur un substrat métallique est l'une des étapes cruciales dans la fabrication de notre type de capteur. Ces objectifs ont été atteints et expliqués dans les chapitres III et IV. Les molécules organiques appropriées doivent alors être constituées essentiellement de deux éléments fonctionnels, soit d'un récepteur et un groupement qui permet d'obtenir un signal caractéristique du couple analyte-récepteur [2-5]. Ces deux éléments doivent être reliés afin d'avoir un signal le plus sensible possible.

La manière générale, les capteurs fabriqués ont une reconnaissance de type unilatérale, c'est-à-dire qu'une molécule réceptrice donne un signal. Si les molécules adsorbées sont polymérisées en surface, un assemblage de polyrécepteurs est alors construit. Ce système augmente la sensibilité du capteur par un effet d'auto-amplification dû à une réponse collective du système. Dans ce cas, seulement une fraction des récepteurs ont à être

occupés afin de produire un signal détectable (cf. figure 1.2) [2,6-8]. En plus du phénomène d'auto-amplification, la polymérisation de la monocouche diminue le nombre de défauts inhérents et renforce la durabilité de celle-ci [9-12].

Dans ce chapitre, il sera question d'étudier le phénomène polymérisation de surface. La plus commune et la plus utilisée des méthodes de polymérisation des thiophènes est la polymérisation chimique oxydative par le FeCl_3 [13]. Cependant, il est rapporté dans la littérature que celle-ci donne des résultats plus ou moins reproductibles et génère des polymères empreints de catalyseurs [14-16]. De plus, la présence d'ions chlorures amène à une désorption des thiolates sur l'or et diminue par le fait la concentration des molécules à la surface. Une technique électrochimique a été choisie, car elle permet de visualiser en continue le phénomène de polymérisation comparativement à la polymérisation chimique. De plus, il est possible de la contrôler par l'application de différents potentiels [17].

Comme la polymérisation de surface n'a pas beaucoup été exploitée comparativement à la polymérisation en solution, le développement d'une méthodologie électrochimique est alors à considérer. L'évaluation de l'efficacité de polymérisation des adsorbats entre eux sera au cœur de ce chapitre afin de bien comprendre cette chimie particulière. Le *p*-DTP a été utilisé comme modèle dans le transport électronique à cause de son système d'électrons- π étendu [18-21]. Cette molécule peut aussi être facilement oxydée en disulfure ou en espèces sulfoxo [22]. D'après la géométrie de la molécule et l'orientation en *para* du site de réactivité (soufre libre), il peut être émis comme hypothèse que l'oxydation de ce type de molécule va conduire soit à la formation de fils moléculaires ou à la dimérisation entre les adsorbats.

L'électrochimie fournit des conditions oxydatives réglables qui peuvent être utilisées pour sonder la réactivité de cette molécule lorsqu'elle est adsorbée sur une surface. Ces informations pertinentes sur la stabilité chimique des molécules aromatiques dans des conditions oxydatives ou réductives serviront de base à l'interprétation des expériences électrochimiques effectuées sur les monocouches d'arylthiophénethiols.

Les monocouches de 3TPT et 3TBT peuvent en théorie se polymériser facilement grâce à la position du noyau thiophène dont les carbones α se retrouvent presque parallèles à la surface d'or. Non seulement les électrons pourront voyager parallèlement à la surface d'or (à travers le polymère), mais ils pourront aussi voyager perpendiculairement à cette même surface en passant du métal jusqu'au groupement thiophène. La possibilité de doper le polymère semi-conducteur [23] permettra entre autre de modifier sa capacité à conduire le courant en jouant sur la largeur des bandes de conduction et des bandes interdites.

Ce chapitre sera d'abord consacré à l'étude de l'oxydation de la monocouche de *p*-DTP. En deuxième lieu, la polymérisation de surface des monocouches d'arylthiophénethiols sera étudiée et ensuite caractérisée.

5.2 ÉLECTROPOLYMÉRISATION OXYDATIVE DE LA MONOCOUCHE DE *P*-DTP

La monocouche de *p*-DTP a d'abord été déposée oxydativement selon les conditions expérimentales décrites dans la section 2.3.1 et 4.2. Par la suite, un balayage de potentiel a été effectué jusqu'à 0,5 V vs ESC dans une solution électrolytique contenant le monomère de départ. Le fait d'effectuer une électrodéposition préalable suivie d'une électro-oxydation de la

monocouche ou d'effectuer un balayage de potentiel qui permet de d'accomplir ces deux processus en une étape ne change pas de manière significative les résultats obtenus. La figure 5.1 présente ces derniers résultats afin de mieux visualiser les différentes réactions d'oxydo-réduction mises en jeu.

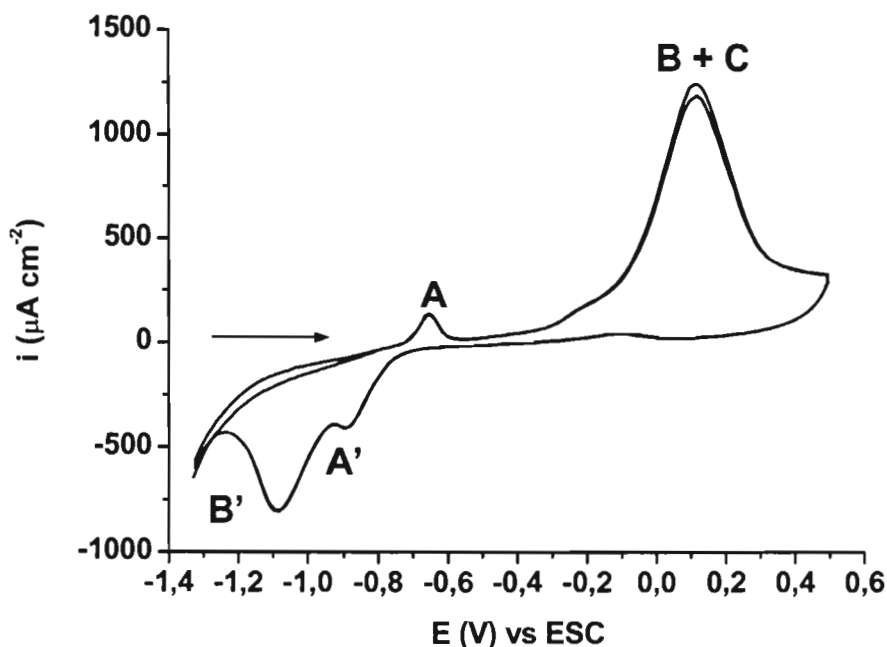
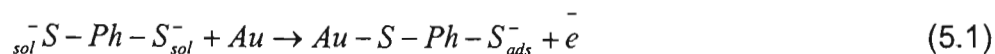


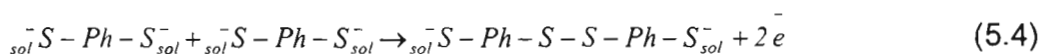
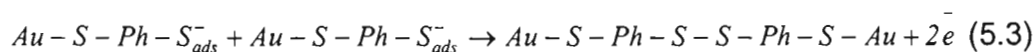
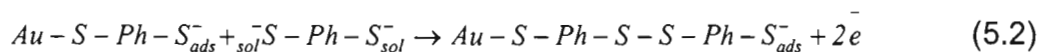
Figure 5.1 : Voltampérogramme cyclique de l'oxydation de la monocouche de *p*-DTP sur l'or (111); 5 mM *p*-DTP / [0,5 M KOH / H₂O : EtOH 1 :1], $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Dans la figure 5.1, il est possible de voir deux phénomènes oxydatifs distincts. Le premier pic (A) à -0,65 V implique la formation de la monocouche de *p*-DTP comme expliqué dans la section 4.2. En effet, il a été vu dans le chapitre IV que lorsqu'un balayage est effectué entre -1,2 à -0,2 V, il est possible de voir l'adsorption oxydative (phénomène à un électron) de la monocouche de *p*-DTP (tableau 4.1) récapitulée par l'équation 5.1. Le potentiel de déposition ainsi que la charge correspondante au pic oxydatif de

la figure 5.1 sont identiques à ce qui a été observés auparavant (cf. tableau 4.1).



Le deuxième pic oxydatif (B+C) à 0,12 V correspond à une charge de dix à quinze fois celle correspondante à la déposition de la monocouche de *p*-DTP. La charge de ce pic diffère entre les essais et n'est pas très reproductible. Ce pic peut être à l'origine de la réaction du groupement thiolate libre formé par l'équation 5.1. Dans les conditions de réaction utilisées, il peut se produire trois processus probables qui sont énumérés par les équations 5.2 à 5.4 [24-26].



L'équation 5.2 décrit la formation d'une bicouche entre un adsorbat et une molécule en solution. L'équation 5.3 montre la dimérisation de deux unités adsorbées. Finalement, l'équation 5.4 indique la formation de dimère entre deux *p*-DTP en solution. Le soufre passe alors d'un état d'oxydation -2 à un état -1 par la formation de pont disulfure (S-S).

Afin de savoir lequel ou lesquels des processus énumérés sont mis en jeu, quelques expériences ont été effectuées. Tout d'abord, un balayage oxydatif

a été effectué sur la monocouche de *p*-DTP dans la même solution électrolytique que précédemment, mais en absence de *p*-DTP afin de pouvoir discriminer le processus 5.3 des autres.

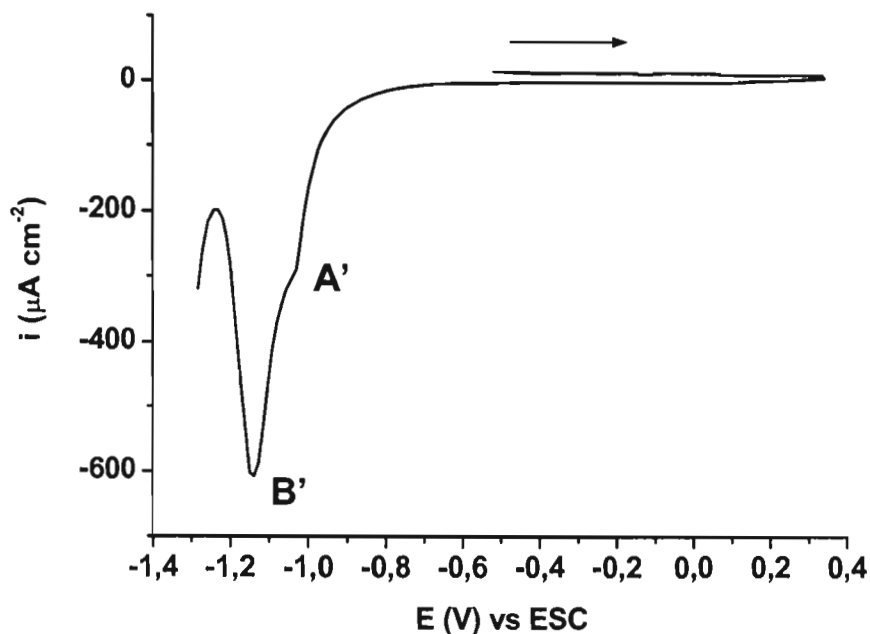


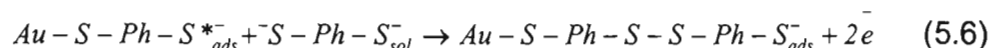
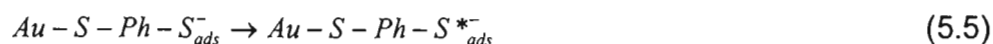
Figure 5.2 : Voltampérogramme cyclique de l'oxydation de la monocouche de *p*-DTP sur l'or (111) en absence de *p*-DTP; 0,5 M KOH / H₂O . EtOH 1 :1, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Par la figure 5.2, il est possible de voir qu'aucun pic d'oxydation n'est apparent lorsque le potentiel est balayé jusqu'à 0,5 V. Conséquemment, la dimérisation entre les adsorbats est à éliminer. Les mêmes résultats ont été obtenus par Rifai *et al.* [26] pour l'oxydation d'une monocouche de 1,4-dithiobenzyle dans les mêmes conditions expérimentales.

Étant donné que la charge du pic (B + C) est grande comparativement à celle correspondante à la formation de la monocouche, il est difficile d'y attribuer un processus particulier. Il est possible que ce pic correspond à un mélange

des phénomènes décrits par les équations 5.2 et 5.4, soit la formation d'oligomères en solution [27] et / ou la formation d'une multicouche à la surface [25]. Ces deux processus sont connus comme des réactions possibles par la formation de liens disulfures entre les molécules de *p*-DTP [27,28].

La formation préférentielle d'une multicouche de dithiolate en comparaison avec la formation de dimère entre les adsorbats peut être expliquée par les équations 5.5 et 5.6. [26, 29-33].



La première étape consiste en l'activation du soufre libre de la molécule de *p*-DTP adsorbée lorsque le potentiel est balayé vers des valeurs positives. Le soufre activé, S^{*-} , est assumé d'avoir la même chimie qu'un radical thiyl, donc pas très réactif [29]. Comme tous les soufres adsorbés sont activés en même temps, la réaction entre eux est supposée lente. La deuxième étape implique une attaque nucléophile entre un dithiolate en solution et le soufre adsorbé qui est activé. Cette réaction concertée à deux électrons est probablement rapide en corrélation avec la réaction d'un radical thiyl et d'un thiolate en solution [29]. Les différentes vitesses de ces deux réactions possibles suggèrent que la formation de multicouche est plus rapide que la dimérisation entre deux adsorbats dithiolés.

La formation de multicouche est dépendante de l'orientation des molécules de *p*-DTP à la surface. Comme le taux de recouvrement de cette

monocouche est élevé, il est supposé une orientation passablement verticale des molécules à la surface. Le fait de travailler avec un isomère *para*, implique une plus grande facilité à former des bicouches et des multicouches étant donné que le groupement thiolate est plus accessible. L'application de potentiels oxydatifs afin de former la multicouche peut amener à oxyder partiellement le soufre (état d'oxydation de +5 à +1 ; par exemple en acide sulfinique ou sulfonique), à désorber les molécules et finalement à perdre toute la monocouche (cf. figure 5.3). Il importe aussi de travailler dans des conditions exemptes l'oxygène, celui-ci a été déplacé par un barbotage à l'argon avant chaque expérience.

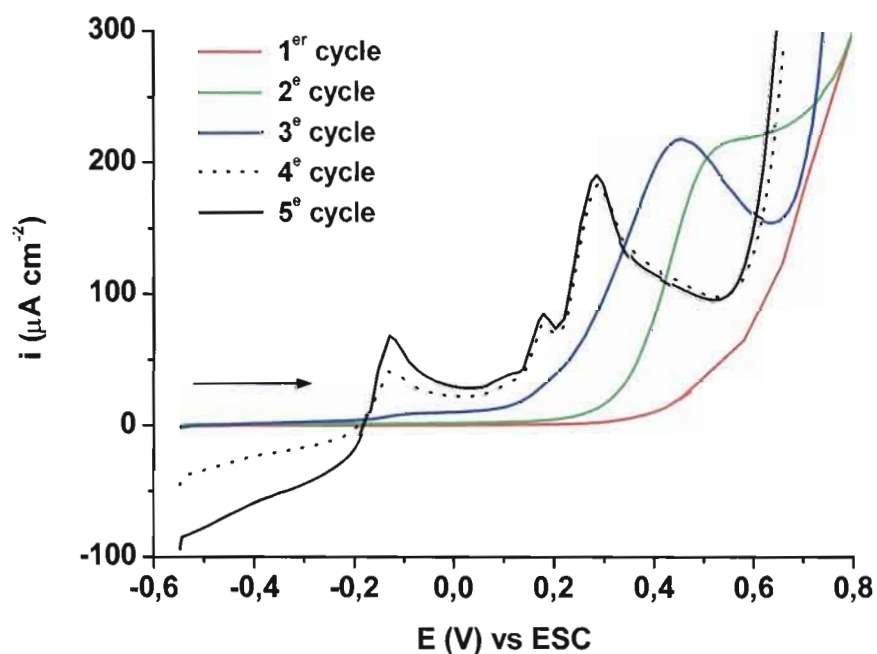


Figure 5.3 : Voltampérogramme cyclique de la désorption graduelle de la monocouche de p-DTP sur l'or (111) par oxydation de celle-ci; 0,5 M KOH / H₂O : EtOH 1 : 1, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

La figure 5.3 montre qu'un balayage oxydatif trop poussé (i.e. 0,8 V) amène, au fur des cycles, à oxyder le soufre adsorbé et à désorber progressivement

la monocouche. En effet, l'allure du voltamprogramme du 5^e cycle est identique à celui d'une surface d'or (111) non-modifiée (cf. figure 2.11). Le pic supplémentaire à -0,17 V est attribué à un processus oxydatif par la présence d'éthanol dans la solution. Dans les expériences électrochimiques effectuées, les potentiels oxydatifs appliqués n'ont pas été assez positifs pour oxyder totalement la monocouche ou la désorber (cf. section 5.3 pour preuve).

Dans la branche réductive de la figure 5.1, deux pic réductifs sont visibles, soit un à -0,88 V (A') et un à -1,08 V (B'). Afin de pouvoir déterminer la nature de ces pics ainsi que leurs corrélations avec ceux anodiques, des expériences électrochimiques ont été effectuées en variant la borne de potentiel oxydative et en gardant celle réductive constante. De par ces expériences, il est possible de dire que le pic à A' est associé avec le pic A, des charges identiques y sont attribuées. La nature de ce processus de réduction est certainement la désorption du fil déposé par le bris du lien S-Au. Le pic B' est corrélé avec le pic B + C comme le montre la figure 5.4.

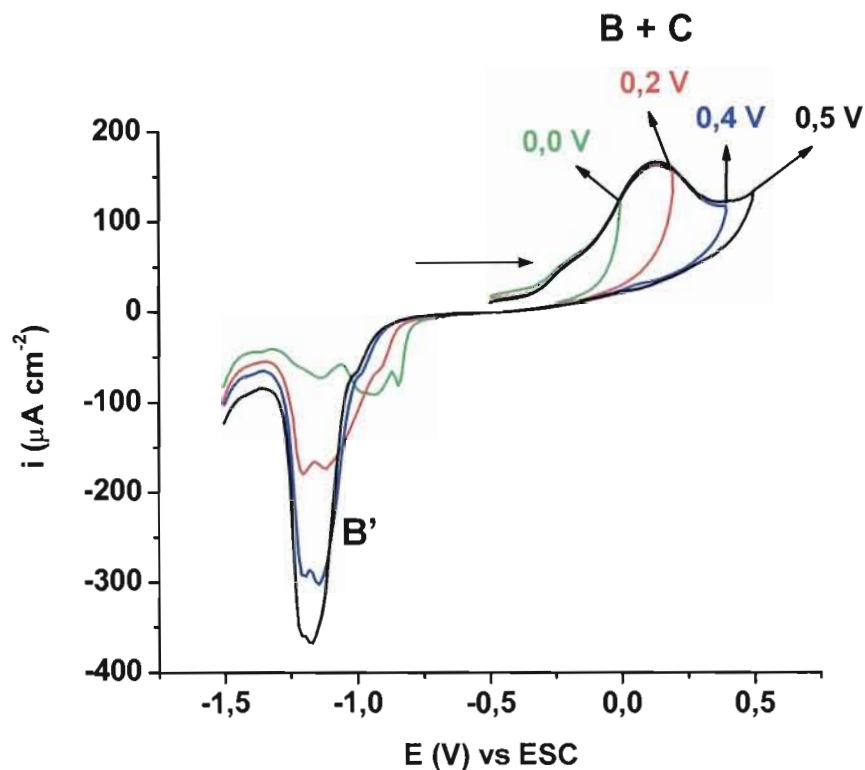


Figure 5.4 : Voltampérogramme cyclique de l'oxydation de la monocouche de *p*-DTP sur l'or (111); 5 mM *p*-DTP / [0,5 M KOH / H₂O : EtOH 1 :1], $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Différentes bornes de potentiel anodiques.

La figure 5.4 montre que lorsque le potentiel oxydatif est de plus en plus positif, la charge du pic d'oxydation B + C augmente en même temps que celle du pic de réduction B'. Ces deux pics sont alors reliés à un seul processus d'oxydo-réduction. Le pic B' apparu après le balayage de potentiel oxydatif jusqu'à 0,0 V (en vert) présente une forme ainsi qu'un potentiel de pic différent à ce qui est observé pour les autres pics B'. Ces observations sont à l'origine de l'épaisseur du film déposé, qui est dans ce cas plus mince. Le pic B' (après un balayage de potentiel oxydatif jusqu'à 0,5 V) a une charge quasi constante de $505 \pm 20 \mu\text{C cm}^{-2}$ comparativement à celle du pic B + C qui varie beaucoup entre les essais. De plus, lorsque la vitesse de balayage

est variée entre 200 mV s^{-1} et 5 mV s^{-1} , il existe une relation linéaire entre le courant de pic cathodique et la vitesse de balayage exposant $2/3$. Cette relation indique qu'il s'agit d'un phénomène de surface produit par un processus réductif progressif [34,35] et induit par un haut taux de recouvrement de la monocouche et par des interactions fortes inter-adsorbats. Le voltampérogramme de la figure 5.1 indique que les processus d'oxydo-réduction impliqués sont réversibles, car au fur des cycles les voltampérogrammes sont identiques. Il est possible d'émettre l'hypothèse que le processus réductif associé au pic B' implique la consommation de tout le film déposé.

Dans un premier temps, la multicouche aurait tendance à se désorber (A'). Comme le film désorbé est peu soluble dans le milieu électrolytique, celui-ci demeure près de la surface de l'or. Dans un deuxième temps, une dépolymérisation progressive de la multicouche de manière à reformer les monomères serait observable. Ce processus est différent à ce qui a été rapporté pour une bicouche de 1,4-dithiobenzyle [24-26]. Rifai *et al.* ont eux aussi observé que la charge réductive correspondait à la désorption de la bicouche par une réaction à un électron, mais que le processus de polymérisation était irréversible. La charge obtenue pour le pic B' est assez élevée pour supposer la formation d'une multicouche et non seulement d'une bicouche. Des mesures de capacité de double couche montrent une diminution dramatique de celle-ci ($2,3 \pm 0,3 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2}$) comparativement à celle de la monocouche seulement (i.e. $10,2 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2} \pm 0,8$; tableau 4.3.1). Cette valeur de capacité supporte un meilleur blocage de la surface par la formation d'une multicouche. Le fait de travailler avec des molécules dont le système d'électrons- π est totalement conjugué peut supposer une plus grande facilité à activer le soufre non-lié et ainsi former un oligomère de quelques unités de *p*-DTP.

5.3 CARACTÉRISATION DE LA MULTICOUCHE DE *p*-DTP PAR LA XPS

La possibilité d'électrodéposer plusieurs couches de *p*-DTP par la formation de lien S-S entre les molécules de *p*-DTP a été vérifiée par la XPS. Les films ont été déposés potentiostatiquement pendant quinze minutes à un potentiel de -0,5 V. La figure 5.5 présente les spectres XPS des niveaux S 2p du film obtenu.

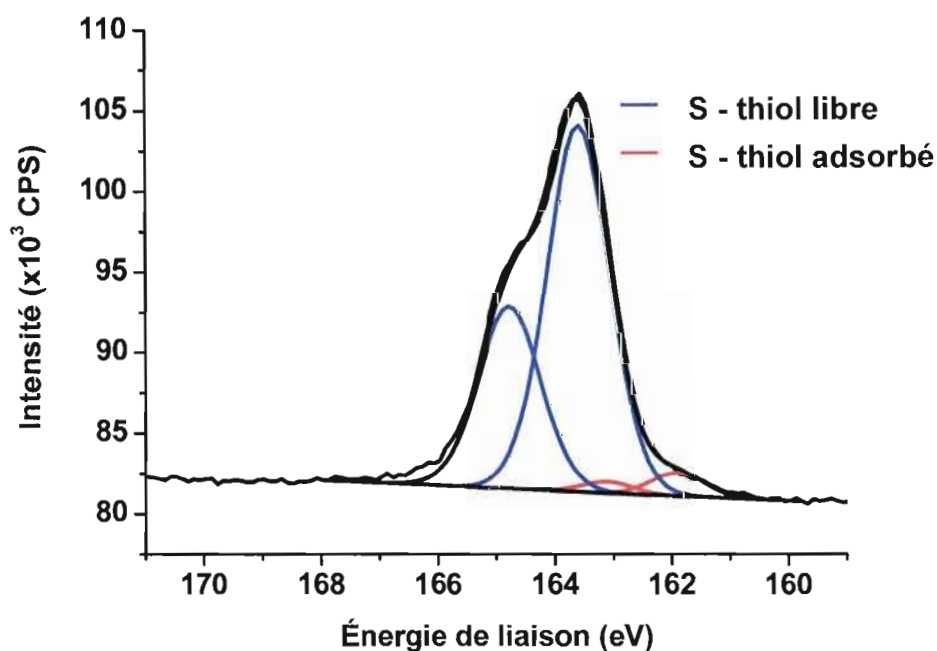


Figure 5.5 : Spectre XPS des niveaux S 2p du film oxydé de *p*-DTP électrodéposées potentiostatiquement sur un substrat d'or (111).

Dans la figure 5.5, il y a présence deux types de soufre. Le pic à 162,0 eV est attribué au niveau $2p_{3/2}$ du soufre adsorbé au substrat d'or et celui à 163,6 eV est attribué au niveau $2p_{3/2}$ du soufre orienté en *para*. Les énergies de liaison des deux niveaux $2p_{3/2}$ sont les mêmes que pour celles de la monocouche (cf.

figure 4.6 et tableau 4.4). Par contre dans ce cas-ci, le ratio des intensités des pics $2p_{3/2}$, soit $I(162,0 \text{ eV}) / I(163,6 \text{ eV})$ montre un rapport de 1/19. Ceci indique clairement la présence d'une multicouche. La quantité de soufre directement liée à la surface d'or (162,0 eV) est fortement diminuée comparativement à ceux qui ne le sont pas (163,6 eV). L'effet d'écran est d'autant plus accentué par la présence d'une multicouche et diminue l'intensité intrinsèque du signal du soufre chimisorbé à l'or.

En utilisant l'atténuation du signal XPS du pic 4f de l'or dû à la présence du film de *p*-DTP, il est possible d'estimer l'épaisseur du film [36,37]. Cette méthode donne une épaisseur de $35 \times 10^{-10} \text{ m}$ correspondant à approximativement de cinq à six couches de *p*-DTP dont les molécules seraient orientées verticalement par rapport à la surface (cf. figure 5.6). Ce résultat est compatible avec la charge réductive du pic à -1,08 V calculée d'après le voltampérogramme cyclique de la figure 5.1.

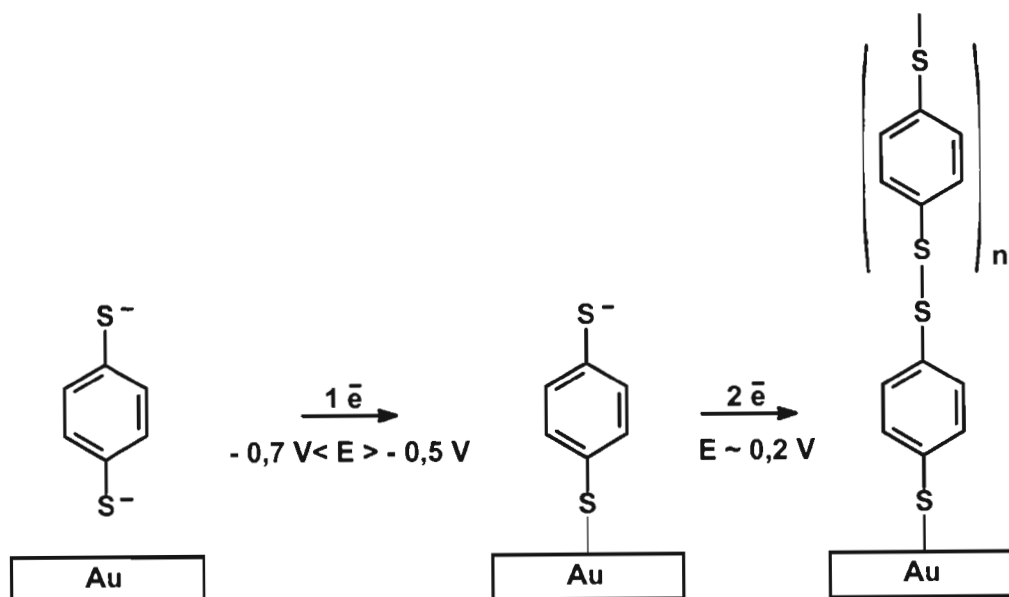


Figure 5.6 : Adsorption et polymérisation oxydative de la monocouche de *p*-DTP afin de former une multicouche.

La réactivité de la molécule de *p*-DTP pour former des oligomères en solution et des multicouches sur une surface conductrice est plus importante que pour les dithioalkyls [24]. Ceci peut être relié à une plus grande facilité d'activation du soufre libre du dithioaryl puisque sa paire libre d'électrons est délocalisée dans les orbitales π et peut être plus facilement oxydé en radical thiyl par l'application d'un potentiel [22].

5.4 ÉLECTROPOLYMÉRISATION OXYDATIVE DE LA MONOCOUCHE DE 3TPT ET DE 3TBT

La polymérisation entre les unités adsorbées d'arylthiophénethiols a été tentée par des méthodes électrochimiques. Les monocouches électrodéposées (cf. section 2.3.1) ont été transférées dans une cellule hermétique dégazée à l'argon contenant l'électrolyte support. L'électrode modifiée par le 3TPT a été maintenue à un potentiel de -0,5 V vs Ag/Ag⁺ et celle ce 3TBT à -1,0 V vs Ag/Ag⁺ pendant l'immersion de l'électrode et la formation du ménisque. Le potentiel a été ensuite balayé vers des valeurs positives. La figure 5.7 présente ces voltampérogrammes cycliques.

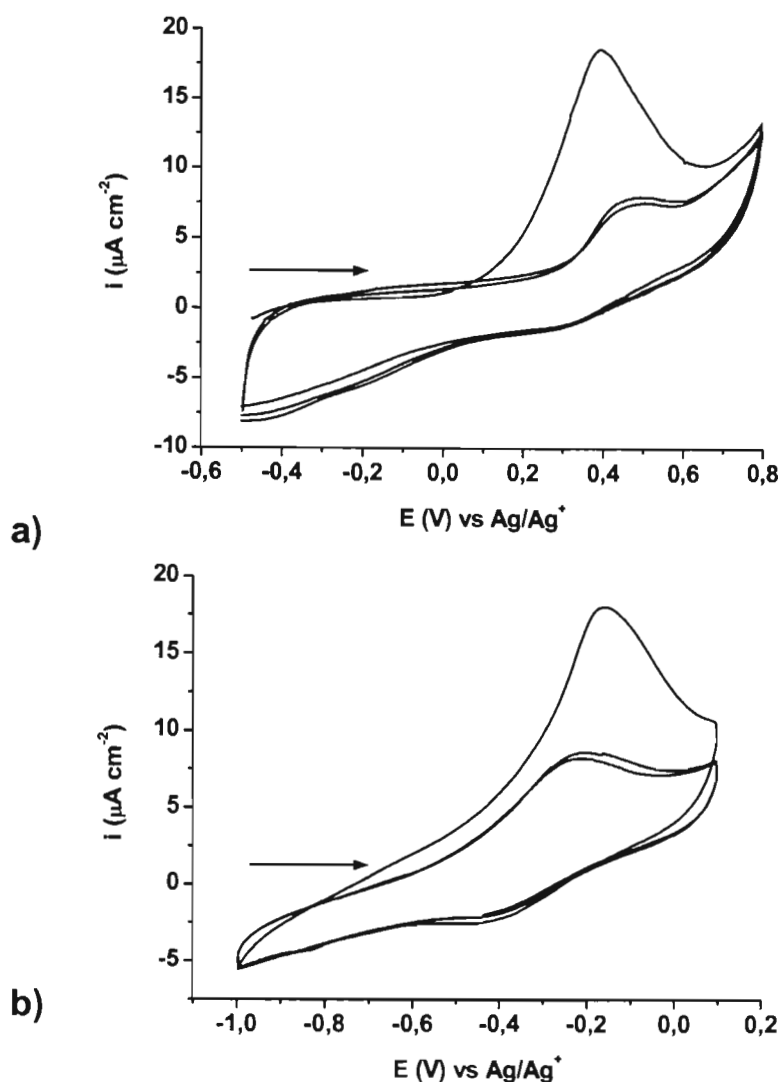


Figure 5.7 : Voltampérogrammes cycliques de l'oxydation des monocouches de a) 3TPT et b) 3TBT adsorbées sur l'or (111); 0,5 M Bu_4NBF_4 / ACN, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

D'après la figure 5.7, un pic de courant oxydatif important et symétrique est visible à 0,39 V et à -0,16 V pour les monocouches de 3TPT et 3TBT respectivement lors du premier cycle. Lors du balayage réductif, seulement un faible courant est percevable à 0,30 V et à -0,42 V pour les deux monocouches respectivement. Ceci indique que le pic de courant oxydatif est

associé à un processus irréversible. Une comparaison avec les potentiels oxydatifs déjà observés pour la polymérisation de l'aniline à la surface d'une électrode montre que ceux observés sont moins positifs [38]. Les courants de pics sont aussi à des potentiels moins positifs que ceux de la polymérisation oxydative en solution d'arylthiophène similaires [23,39]. Ce déplacement de potentiels est dû à la proximité de l'unité thiophène près de la surface de l'électrode. Le couplage du noyau thiophène avec l'arylthiol et les hauts taux de recouvrement observés facilitent possiblement la formation d'oligomères par un processus oxydatif (cf. figure 5.8). Contrairement à la polymérisation en solution de polyalkylthiophènes, les courants de pic oxydatif et réductif n'augmentent pas au fur des cycles, car il n'y a pas de matériel à polymériser en solution [40].

L'intégration de la surface moyenne sous le pic de courant oxydatif donne accès à la charge impliquée lors de cette réaction. Une comparaison avec la charge obtenue lors de la déposition de la monocouche montre que la charge impliquée dans le processus d'oxydation de la monocouche de 3TPT est environ $2,5 \pm 0,2$ fois supérieur tandis que celle pour le 3TBT est d'environ $1,3 \pm 0,5$ fois. Le courant de pic oxydatif est alors attribué à la polymérisation des unités adsorbées. Des résultats semblables, c'est-à-dire une polymérisation de surface, ont été aussi observés sur une surface de silice modifiée avec des alcanethiophènes [41]. En considérant que le mécanisme de polymérisation électrochimique implique le transfert de deux électrons (cf. figure 5.8) comparativement à un transfert d'un seul électron pour l'électrodéposition, la charge devrait théoriquement être seulement deux fois plus grande. L'hypothèse émise est que l'excès de charge observé lors de l'électropolymérisation de la monocouche de 3TPT est le résultat de l'oxydation d'une partie des thiophénolates et/ou du dopage-p (voir les explications qui suivent).

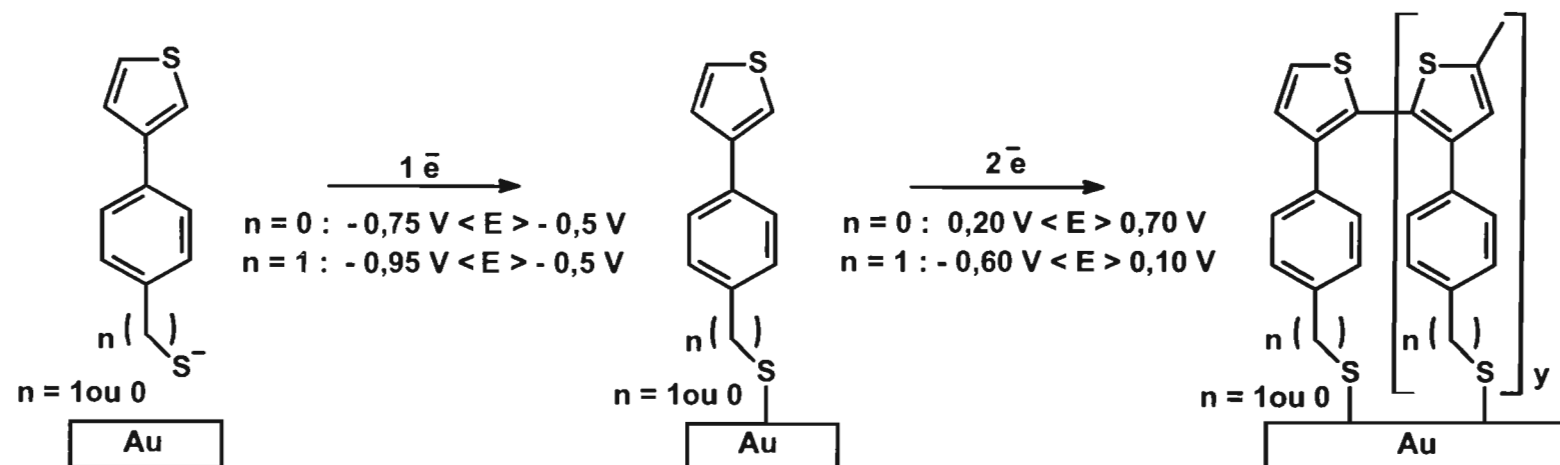


Figure 5.8 : Schéma de l'électropolymérisation oxydative de la monocouche de 3TPT : $n = 0$ et de 3TBT : $n = 1$ et de la formation oxydative d'une monocouche d'oligomère.

Pour confirmer que le processus irréversible observé est bel et bien la polymérisation des unités de thiophènes, la désorption réductive des monocouches oxydées a été effectuée dans une solution aqueuse de 0.5 M KOH. Un exemple est montré pour la monocouche de 3TPT à la figure 5.9. Un voltampérogramme similaire a été obtenu pour la monocouche de 3TBT. Le potentiel a été balayé entre -0,50 V et -1,15 V afin de réduire le lien S-Au comme décrit auparavant. Le pic de courant réductif observé lors du premier cycle se situe à -0,85 V et à -1,10 V respectivement pour les monocouches oxydées de 3TPT et 3TBT. En comparaison avec le potentiel de réduction observé lors la désorption de la monocouche n'ayant pas été oxydée, il est possible de remarquer qu'il est 100 mV et 60 mV plus négatif.

Pour les autres cycles, ces mêmes pics de courant réductif se déplacent quelques peu, et sont de 40 mV à 10 mV plus négatif que pour les monocouches non-modifiées. Même si ces potentiels sont près des valeurs observées pour le potentiel de réduction des monocouches non-modifiées, il est possible de conclure qu'une modification importante des molécules adsorbées à la surface est survenu lors de l'oxydation dans la solution électrolytique. Les charges observées lors de l'intégration de la surface sous le pic du courant réductif, soit de $4,8 \pm 0,5 \times 10^{-5} \text{ C cm}^{-2}$ et de $7,1 \pm 0,5 \times 10^{-5} \text{ C cm}^{-2}$ respectivement pour les monocouches oxydées de 3TPT et 3TBT, sont très similaires à celles observées pour l'électrodéposition des deux monocouches d'arylthiophénethiols (cf. tableau 4.2). Ceci indique clairement que la modification de la monocouche n'a eu pratiquement aucune influence sur les taux de recouvrement.

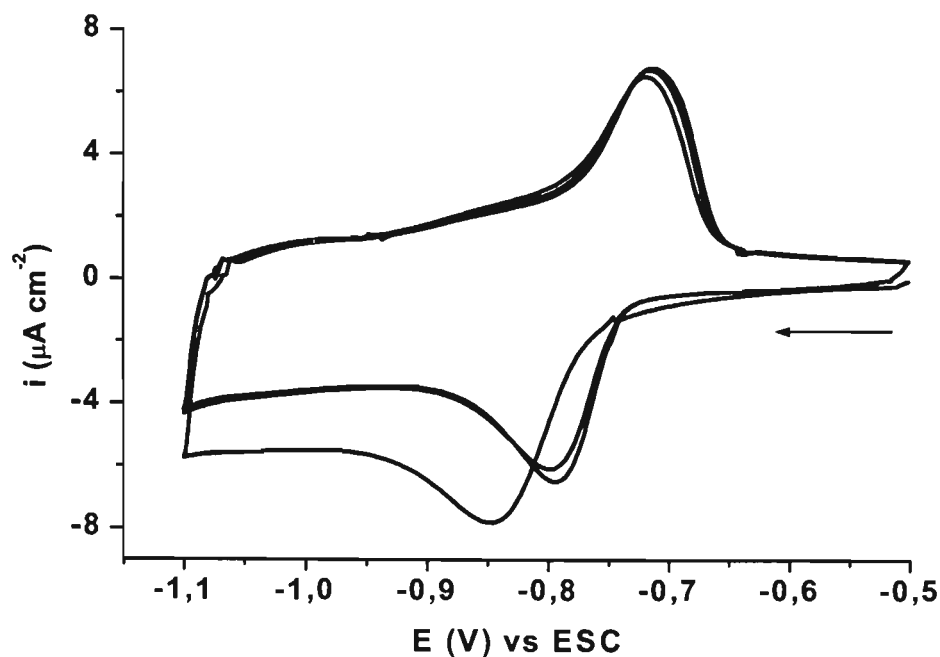


Figure 5.9 : Voltampérogramme cyclique de la désorption réductive de la monocouche oxydée de 3TPT sur l'or (111) ; 0,5 M KOH, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Puisque la solution dans laquelle a lieu la désorption ne contient aucun arylthiophénethiols, les molécules désorbées devraient théoriquement avoir tendance à diffuser dans la solution. La principale conséquence de cette diffusion serait la diminution de la quantité d'arylthiophénethiols qui se réadsorberait de cycle en cycle. La charge observée pour le cycle adsorption/désorption devrait donc décroître en fonction du nombre de cycle. Or, il est possible d'observer que la charge reste constante en fonction du nombre de cycle. Il est alors possible de conclure que la modification des monocouches dans la solution électrolytique a eu pour effet de diminuer la solubilité de celles-ci dans la solution. Les molécules étant moins solubles en solution restent alors plus longtemps à la surface de l'électrode même si la liaison

soufre-or a été réduite. Cette proximité des molécules à la surface de l'électrode d'or leur permet d'être réadsorbées lors des cycles suivants.

Puisque les oligomères sont moins solubles que les monomères, la perte de solubilité des molécules désorbées permet d'appuyer que la réaction d'oxydation ayant lieu dans la solution électrolytique est effectivement la polymérisation des unités de thiophène. Ce genre de phénomène a déjà été observé pour les monocouches de pyrroles [42]. Le processus irréversible observé dans la figure 5.7 est suggéré par la génération de radicaux cations réactifs et instables qui se couplent rapidement avec un monomère voisin amenant à la formation d'oligomères [43].

L'électrochimie des deux arylthiophénethiols décrit par la figure 5.7 montre des similarités avec celles des thioaminophénols [44]. Premièrement, l'aniline substitué avec le thiol s'adsorbe sur l'or via le groupement thiol et forme une monocouche d'un haut taux de recouvrement. Ces molécules peuvent se polymériser oxydativement pour former des oligomères. Ceux-ci ne peuvent pas facilement se désorber par la réduction des thiols adsorbés parce qu'ils forment une sorte de protection à la surface. L'efficacité de polymérisation a été trouvée dépendante de l'orientation tête à queue des groupements aniline. Cette orientation est obtenue en ayant les thiols dans la position *ortho* et *para* de l'aniline.

Dans la figure 5.7, il y a présence de faibles pics d'oxydation et de réduction pour le deuxième et troisième cycles des deux monocouches après la formation d'oligomères de surface. La différence de potentiel entre ces deux pics est d'environ 180 mV pour les deux monocouches. Ces pics peuvent provenir de la dépolymérisation des unités et / ou du dopage-p [39]. Ce dernier processus est dû à l'accumulation de charge positive dans le

polymère conducteur suite à son oxydation [17,45-47] et est un processus impliquant un électron. Le matériel contient alors des espèces électroniques mobiles et des contre-ions provenant de l'électrolyte [48].

Le mécanisme de transport de charge peut être expliqué par le modèle de polaron-bipolaron [49-51]. Lorsque le niveau de charge n'est pas très élevé, le transport se fait par l'entremise de simples radicaux cations chargés (polarons) dans la chaîne de polymère (couplés avec les déformations locales). Lorsque le niveau de charge est élevé, les polarons sont transformés en dications (bipolarons) formant ainsi un complexe avec les contre-ions. La différence de potentiel entre les pics anodiques et cathodiques est due entre autres à la faible constante hétérogène de transfert d'électrons, aux effets locaux dus au réarrangement spatial du polymère [52], aux interactions attractives entre les charges ioniques et électroniques [53] et à une conductivité insuffisante dans le film au début du processus anodique [54].

Le manque de définition et l'intensité de courant de ces pics peuvent être associés à la structure rigide des monomères d'arylthiophénethiols, laquelle rend difficile la formation d'oligomère ayant les unités thiophène coplanaire dans une configuration syn-syn. En effet, la configuration syn-anti des monomères est la plus favorable et la moins énergétique afin de former des polymères (cf. figure 5.11), car dans cette configuration il y a le moins d'encombrement stérique entre les atomes de soufre. Des calculs de modélisations moléculaires d'un dimère syn-syn des arylthiophènes étudiés suggère que l'angle entre les deux noyaux thiophènes est d'environ 35° (cf. figure 5.10). Cette géométrie diminue l'aromaticité des oligomères de thiophène ainsi que la possibilité du dopage. Cependant, Brédas *et al.* ont rapporté qu'un angle de torsion de moins de 40° est acceptable [55]. C'est

pour ces raisons qu'il est possible qu'une certaine proportion des unités polymérisées puisse se dépolymériser par un balayage de potentiels réductifs et que le dopage ne soit pas très efficace.

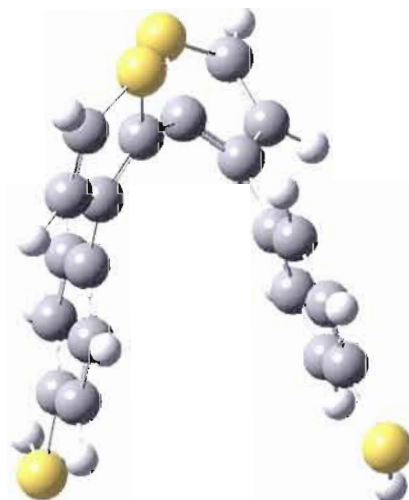


Figure 5.10 : Optimisation de la structure d'un dimère de 3TPT ; Gaussian 98, HF, 6-31G.

Il existe cependant une différence entre l'efficacité de polymérisation des monocouches des deux arylthiophénethiols. La monocouche de 3TPT semble se polymériser entièrement d'après la charge du pic d'oxydation. De plus, cette charge est assez constante entre les essais ce qui signifie que le phénomène de polymérisation est reproductible. Le fait de travailler avec une molécule dont les électrons π sont totalement délocalisés implique une plus grande facilité d'activation des noyaux thiophènes par la formation de radicaux cations (cf. figure 5.11) [17]. Par contre, étant donné que le taux de recouvrement n'est pas maximal (i.e. $5,5 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$), la réaction se produit à des potentiels plus positifs. Pour ce qui est de la monocouche de 3TBT, les molécules ont plus de flexibilité, mais la concentration rapprochée des radicaux cations cause une répulsion entre eux et diminue alors

l'efficacité de polymérisation. Comme la délocalisation des électrons π (i.e. la conductivité) dans le système conjugué d'électron est limitée (cf. figure 4.5), la réactivité du monomère en est diminuée. La réactivité du monomère ainsi que la stabilité du radical cation correspondant détermine la polymérisabilité aussi bien que la réactivité relative des positions α [43]. Comme les radicaux cations sont très réactifs (i.e. durée de vie très limitée), il est important de travailler avec des solutions électrolytiques exemptes d'impuretés et anhydres, de manière à inhiber la réaction de radicaux cations avec des molécules ayant un caractère nucléophile fort [56]. La cause de la diminution de l'efficacité de polymérisation peut être alors une combinaison entre un effet stérique et électronique.

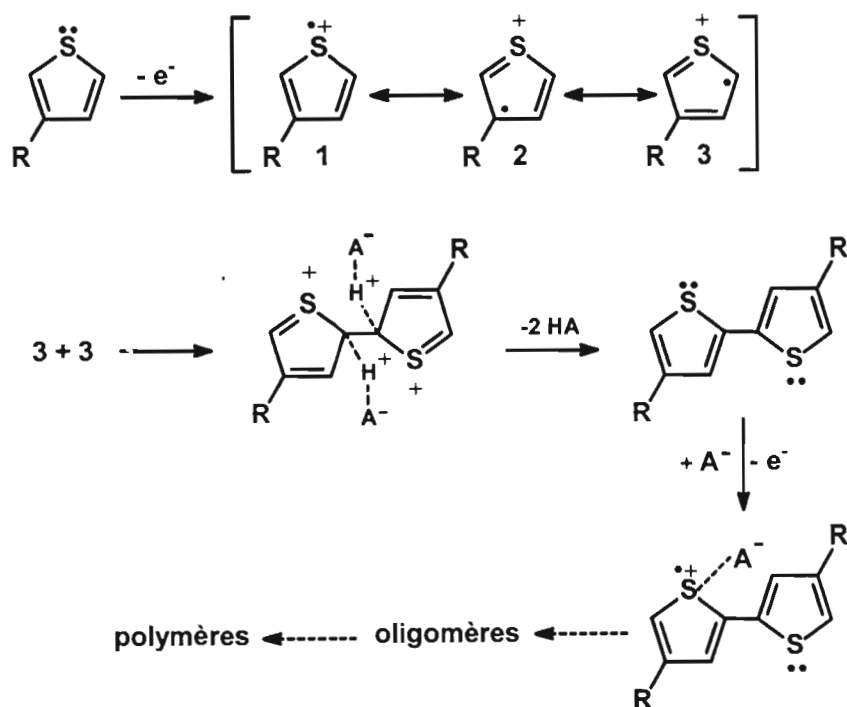


Figure 5.11 : Mécanisme probable de la polymérisation oxydative des unités thiophènes adsorbées par l'intermédiaire de radicaux cations (seulement les unités polymérisables sont schématisées, le reste de la molécule est représenté par le groupement R).

Le mécanisme de la figure 5.11 est aussi supporté par des calculs de modélisation moléculaire. Des calculs de charge ont été effectués sur un monomère de thiophène neutre et sur un radical cation de thiophène, tous deux solvatés dans l'acétonitrile et présenté à la figure 5.12. Il est possible de voir que la charge positive sur le soufre augmente lorsqu'un électron est arraché à la molécule et que la réactivité du carbone α est de loin supérieure à celle du carbone β . Ceci est consistant avec une charge positive supportée par le soufre et une meilleure stabilité du radical lorsque celui-ci se retrouve en position α .

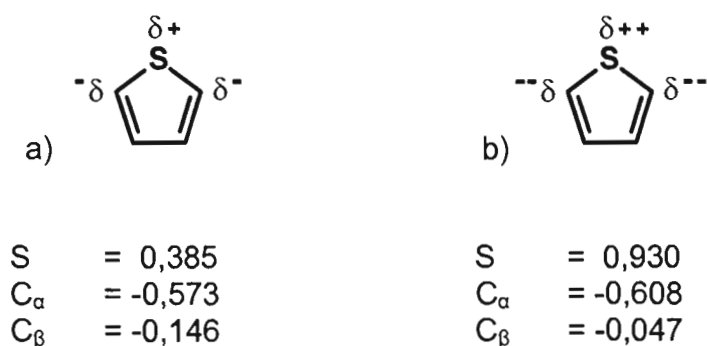


Figure 5.12 : Calcul de charges (Milliken) sur a) une molécule de thiophène neutre et sur b) un radical cation de thiophène dans des conditions solvatées (ACN); Gaussian 98, HF, 6-31G, modèle de solvation ($\epsilon = 36,64$) I-PCM.

Il existe deux mécanismes généraux concernant la polymérisation des unités thiophènes, soit celle du couplage de deux radicaux cations (route R-R) et celle de la réaction entre un radical cation et un monomère neutre en solution (route R-S) [17,57-61]. Le mécanisme prépondérant dépend des conditions expérimentales, soit de la composition de la solution, de la température, du potentiel, de la vitesse de balayage de potentiel, du matériel d'électrode utilisé, de l'état de la surface de l'électrode, etc. Comme la polymérisation s'effectue entre les unités adsorbées et que celles-ci sont probablement

activées toutes en même temps (i.e. surface du monocristal homogène), le mécanisme de la figure 5.11 est donc le plus plausible. Dans le chapitre VI, le deuxième mécanisme sera étudié.

5.5 CARACTÉRISATION DES MONOCOUCHEs DE 3TPT ET DE 3TBT ÉLECTROPOLYMÉRISÉES PAR LA XPS

Une analyse par spectroscopie XPS a été effectuée dans le but de voir si une modification du soufre est intervenue lors de la polymérisation électrochimique des monocouches. L'analyse des spectres obtenus montre la présence de trois pics pour le niveau $2p_{3/2}$ du soufre pour les deux monocouches polymérisées. Le spectre de la monocouche polymérisée de 3TBT est plus bruyant (ou de plus faible intensité) de celui de la monocouche de 3TPT. Il se peut que la monocouche se soit chargée et que la dispersion des électrons se soit faite dans plusieurs directions. Une contamination de la monocouche par des composés carbonés peut être aussi à l'origine du manque résolution du spectre. Malgré ces contraintes, il a été quand même possible de la caractériser avec assez de précision pour en tirer des conclusions. Par contre, le pic du S 2p aux valeurs d'énergie de liaison les plus hautes n'a pas pu être déconvolué.

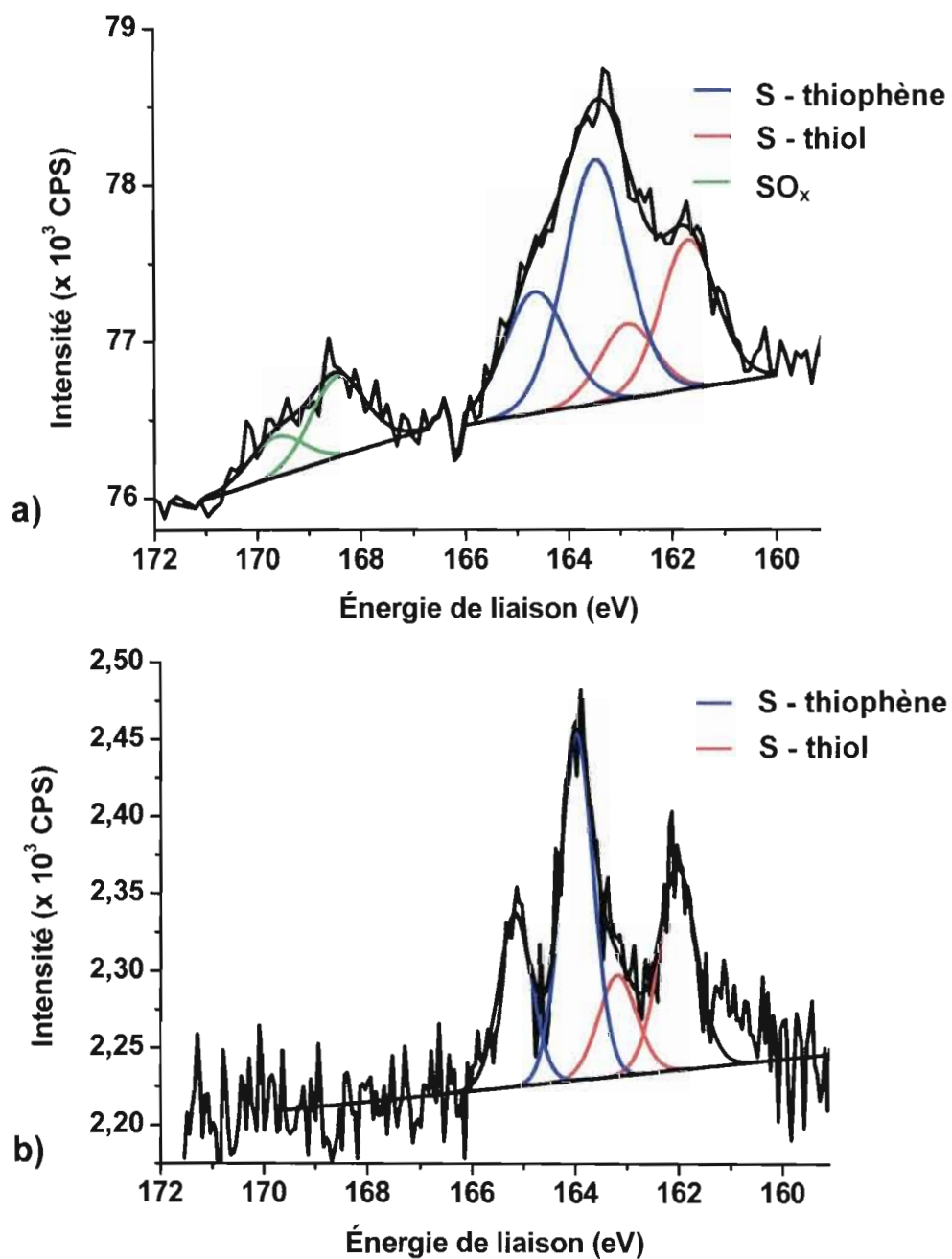


Figure 5.13 : Spectres XPS des niveaux S 2p des monocouches électropolymérisées sur un substrat d'or (111) de a) 3TPT et de b) 3TBT.

Le tableau 5.1 présente l'assignation des pics pour les deux monocouches.

Tableau 5.1

Valeurs d'énergie de liaison (EL) pour les pics relatifs aux types de soufre des monocouches de 3TPT et de 3TBT électropolymérisées sur un substrat d'or (111)

	EL S-Au (eV)		EL S thiophène (eV)		EL SO _x (eV)	
	2p _{3/2}	2p _{1/2}	2p _{3/2}	2p _{1/2}	2p _{3/2}	2p _{1/2}
3TPT	161,7	162,9	163,5	164,7	168,4	169,6
3TBT	162,0	163,2	164,0	165,2	n.d	n.d.

Les pics 2p_{3/2} et 2p_{1/2} aux plus basses énergies de liaison correspondent aux sulfures liés à la surface d'or comme expliqué dans la section 4.4. Ces valeurs d'énergie de liaisons sont les mêmes (en prenant compte de l'erreur expérimentale) que celles pour les monocouches électrodéposées (cf. tableau 4.6). Les pics reliés au soufre du thiophène sont aussi en accord avec ce qui a été observé pour les monocouches électrodéposées. Le pic à 168,4 eV correspond au niveau 2p_{3/2} du soufre oxydé. La présence de ce pic indique clairement qu'il y a eu un phénomène d'oxydation du soufre lors du processus d'électropolymérisation confirmant ainsi l'hypothèse émise précédemment. Des calculs ont indiqués qu'il y avait de 12 à 15 % de soufre oxydé au sein de la monocouche. La résolution du spectre de la monocouche polymérisée de 3TBT n'est pas assez bonne pour pouvoir tirer profit au sujet de ce pic, mais il est possible d'affirmer qu'il existe un faible processus d'oxydation.

Le ratio des intensités des pics 2p_{3/2} pour la monocouche de 3TPT, soit $I(161,7 \text{ eV}) / I(163,5 \text{ eV})$ est de 0,5. Ce résultat contraste avec le rapport obtenu pour la monocouche avant la polymérisation qui était de 0,67. Il a déjà

été établie que plus la différence d'intensité entre les signaux observés pour les thiols et les thiophènes est grande, plus la monocouche est organisée et compacte. La polymérisation de la monocouche de 3TPT engendre nécessairement une augmentation de l'organisation des molécules formant la monocouche qui devient alors plus compacte. L'augmentation de la différence d'intensité est en accord avec un phénomène de polymérisation de la monocouche. Une partie de la diminution d'intensité du pic à 161,7 eV (i.e. en comparaison avec l'intensité du même signal de la monocouche non oxydée ; figure 4.6 b)) peut être attribuée aux thiols liés à l'or qui ont été oxydés. L'excès de charge (i.e. 15-20 %) calculé par voltampérométrie cyclique (cf. figure 5.7 a)) est en accord avec la quantité de soufre oxydé calculée par le spectre XPS. Étant donné qu'une partie des soufres ont été oxydés, il devient donc difficile de calculer une épaisseur du film à partir des spectres XPS. Cependant, en tenant compte de la diminution des pics des niveaux 2p du soufre lié à l'or, l'épaisseur obtenue est en accord avec celle d'une monocouche.

Le ratio des intensités des pics $2p_{3/2}$ pour la monocouche de 3TBT, soit $I(162,0 \text{ eV}) / I(164,0 \text{ eV})$ est de 0,70. Ce résultat est identique à ce qui a été obtenu pour la monocouche avant la polymérisation. Le fait qu'il y ait une moindre proportion d'oxydation de la monocouche ainsi qu'une efficacité réduite du phénomène de polymérisation en comparaison avec la monocouche de 3TPT explique ce rapport. Encore dans ce cas-ci, l'épaisseur du film calculée est en accord avec celle d'une monocouche.

5.6 CONCLUSION

Ce chapitre a permis de mettre à profit l'électrochimie afin d'oxyder les monocouches d'arylthiol et d'arylthiophénethiols. L'optimisation des conditions d'oxydation a permis de former une multicouche de *p*-DTP d'environ cinq à six unités orientées verticalement. Des études électrochimiques ont indiqué que la dimérisation entre les adsorbats n'était pas le processus préférentiel, possiblement dû à la configuration en *para* des sites de réactivité ainsi qu'à la structure spatiale des molécules. La XPS a indiqué clairement la formation de multicouche par l'atténuation du signal du soufre lié à l'or en comparaison avec celui provenant des liens disulfures. Cette technique d'analyse a aussi permis de constater qu'aucune oxydation du film n'a été produite pendant le processus oxydatif. Il est aussi important de mentionner que la désorption du film (phénomène à un électron) se produit avant la dépolymérisation des unités lors du balayage réductif. Ce premier processus (i.e. coupure du lien S-Au) est identique à ce qui a été rapporté pour une bicouche de *p*-dithiobenzyle. Cependant, le bris de la liaison S-S n'a pas été observé pour les molécules de *p*-dithiobenzyle. Cette dissimilitude est probablement causée par une diminution de l'aromaticité du système. Il a aussi été possible de comparer la polymérisation des molécules de *p*-DTP avec celles d'aniline. La majeure différence réside dans la réactivité des carbones du cycle aromatique. En effet, l'aniline peut s'oxyder de manière à former des hydroquinones et des quinones. Des processus similaires ne sont pas observables pour les molécules de *p*-DTP. La chimie de surface des monocouches de *p*-DTP a permis de mieux comprendre les différents phénomènes oxydatifs propres à un soufre aromatique et de les différencier des molécules similaires. Des fils moléculaires totalement conjugués dont la délocalisation des électrons se fait perpendiculairement à

la surface ont alors été construits. Ceux-ci peuvent, par exemple, servir de modèle dans le domaine de l'électronique moléculaire.

Les arylthiophénethiols ont pu être polymérisés en surface par un processus oxydatif de radicaux cations. Dans ce cas-ci, la délocalisation des électrons se fait parallèlement à la surface. Le processus de polymérisation s'est avéré être irréversible d'après les voltampérogrammes cycliques obtenus. Même si une certaine proportion des unités s'est oxydée pendant l'électropolymérisation, les monocouches n'ont pas été altérées. Le dopage de même que la dépolymérisation ont pu être émis hypothétiquement comme deuxième phénomène d'oxydo-réduction étant donné la délocalisation appréciable des électrons dans le système conjugué. La structure spatiale des dimères calculée suggère une certaine torsion entre les noyaux thiophènes causant ainsi une diminution de la conjugaison entre les cycles. Cette caractéristique explique la formation de polymère sur quelques unités thiophènes seulement (i.e. oligomères) et non sur toute la structure. La différence entre les deux arylthiophènes étudié est principalement au niveau de l'efficacité de polymérisation. La monocouche de 3TBT est plus compacte que celle de 3TPT, mais la proximité des radicaux cause certainement une certaine répulsion entre ceux-ci.

Maintenant qu'il est possible de polymériser les adsorbats entre eux, une polymérisation électrochimique mixte, c'est-à-dire entre un adsorbat et une molécule en solution a été tentée. Il sera alors possible d'émettre les grandes lignes du mécanisme impliqué dans ce type de polymérisation, soit la réaction entre un radical cation et un monomère neutre (route R-S).

5.7 RÉFÉRENCES

- [1] R.M. Crooks et A.J. Ricco. *Accounts of Chemical Research*, **31**, 219 (1998).
- [2] T.M. Swager. *Accounts of Chemical Research*, **31**, 201 (1998).
- [3] T.E. Mallouk et J.A. Gavin. *Accounts of Chemical Research*, **31**, 209 (1998).
- [4] J. Shah et E. Wilkins. *Electroanalysis*, **15**, 157 (2003).
- [5] C. Jianrong, M. Yuqing, H. Nongyue, W. Xiaohua et L. Sijiao. *Biotechnology Advances*, **22**, 505 (2004).
- [6] D.T. McQuade, A.E. Pullen et T.M. Swager. *Chemical Reviews*, **100**, 2537 (2000).
- [7] Q. Zhou et T.M. Swager. *Journal of the American Chemical Society*, **117**, 7017 (1995).
- [8] Q. Zhou et T.M. Swager. *Journal of the American Chemical Society*, **117**, 12593 (1995).
- [9] T. Kim, K.C. Chan et R.M. Crooks. *Journal of the American Chemical Society*, **119**, 189 (1997).
- [10] T. Kim, Q. Ke, L. Sun, K.C. Chan et R.M. Crooks. *Langmuir*, **12**, 6065 (1996).
- [11] T. Kim et R.M. Crooks. *Tetrahedron Letters*, **35**, 9501 (1994).
- [12] K.C. Chan, T. Kim, J.K. Shoer et R.M. Crooks. *Journal of the American Chemical Society*, **117**, 5877 (1995).
- [13] R. Sugimoto, S. Takeda, H.B. Gu et K. Yoshino. *Chemical Express*, **1**, 635 (1986).
- [14] M. Pomerantz, J.J. Tseng, H. Zhu, S.J. Sproull, J.R. Reynolds, R. Uitz, H.J. Arnott et H.I. Haider. *Synthetic Metals*, **41-43**, 825 (1991).

- [15] M.S.A. Abdou, X. Lu, Z.W. Xie, F. Orfino, M.J. Deen et S. Holdcroft. *Chemistry of Materials*, **7**, 631 (1995).
- [16] P. Soudan, P. Lucas, H.A. Ho, D. Jobin, L. Breau et D. Bélanger. *Journal of Materials Chemistry*, **11**, 773 (2001).
- [17] G. Inzelt, M. Pineri, J.M. Schultze et M.A. Vorotyntsev. *Electrochimica Acta*, **45**, 2403 (2000).
- [18] T. Vondrak, C.J. Cramer et X.Y. Zhu. *Journal of Physical Chemistry B*, **103**, 8915 (1999).
- [19] M.A. Reed, C. Zhou, C.J. Muller, T.P. Burgin et M.J. Tour. *Science*, **278**, 5336 (1997).
- [20] C.W. Bauschlicher, A. Ricca, N. Mingo et J. Lawson. *Chemical Physics Letters*, **372**, 723 (2003).
- [21] C.K. Wang, Y. Fu et Y. Luo. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **3**, 5017 (2001).
- [22] B. Svensmark et O. Hammerich dans : H. Lund et M.M. Baizer (Eds.). *Organic Electrochemistry*, Marcel Dekker, New York. Chapter 17 (1991).
- [23] E. Naudin, N. El Mehdi, C. Soucy, L. Breau et D. Bélanger. *Chemistry of Materials*, **13**, 634 (2001).
- [24] S. Rifai, M. Laferrière, D. Qu, D.D.M. Wayner, C.P. Wilde et M. Morin. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **531**, 111 (2002).
- [25] S. Rifai, G.P. Lopinski, T. Ward, D.D.M. Wayner et M. Morin. *Langmuir*, **19**, 8916 (2003).
- [26] S. Rifai et M. Morin. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **550-551**, 277 (2003).
- [27] M. Borsari, M. Cannio et G. Gavioli. *Electroanalysis*, **15**, 1992 (2003).
- [28] D. Qu et M. Morin. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **517**, 45 (2003).

- [29] G.R. Buettner. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, **300**, 535 (1993).
- [30] W.R. Fawcett, M. Fedurco, Z. Kováčová et Z. Borkowska. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **368**, 265 (1994).
- [31] W.R. Fawcett, M. Fedurco, Z. Kováčová et Z. Borkowska. *Langmuir*, **10**, 912 (1994).
- [32] W.R. Fawcett, M. Fedurco, Z. Kováčová et Z. Borkowska. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **368**, 275 (1994).
- [33] T.R. Ralph, M.L. Hitchman, J.P. Millington et F.C Walsh. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **375**, 1 (1994).
- [34] D.-F. Yang et M. Morin. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **441**, 173 (1998).
- [35] D.-F. Yang, C.P. Wilde et M. Morin. *Langmuir*, **12**, 6570 (1996).
- [36] P.E. Laibinis, C.D. Bain et G.M. Whitesides. *Journal of Physical Chemistry*, **95**, 7017 (1991).
- [37] H. Okawa, T. Wada, H. Sasabe, K. Kajikawa, K. Seki et Y. Ouchi. *Japanese Journal of Applied Physics*, **39**, 252 (2000).
- [38] R.J. Willicut et R.L. McCarley. *Langmuir*, **11**, 296 (1995).
- [39] E. Chung, J.L. Shepherd, D. Bizzotto et M.O. Wolf. *Langmuir*, **20**, 8270 (2004).
- [40] G. Li, G. Koßmehl, W. Kautek, W. Plieth, J. Melscheimer, K. Dodlhofer et H. Zhu. *Acta Polymer*, **50**, 252 (1999).
- [41] B. Fabre, G.P. Lopinski et D.D.M. Wayner. *Chemical Communications*, **23**, 2904 (2002).
- [42] R.J. Willicut et R.L. McCarley. *Journal of the American Chemical Society*, **116**, 10823 (1994).
- [43] M.L. Hallensleben, M.v. Hooren et M. Peters. *Polymer Bulletin*, **40**, 167 (1998).

- [44] S. Kuwabata, R. Fukuzaki, M. Nishizawa, C.R. Martin et H. Yoneyama. *Langmuir*, **15**, 6807 (1999).
- [45] F. Wang, Y.-H. Lai et M.-Y. Han. *Macromolecules*, **37**, 3222 (2004).
- [46] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang et A.J. Heeger. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **16**, 578 (1977).
- [47] A.J. Heeger, S. Kivelson, J.R. Schrieffer et W.P. Su. *Reviews of Modern Physics*, **60**, 781 (1998).
- [48] T.A. Skotheim (Ed.). *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker Inc., New York. Vol 1-2 (1998).
- [49] S. Roth. *One-Dimensional Metals*, VCH, Weinheim (1995).
- [50] M. Nechtschein, F. Devreux, F. Genoud, E. Vieil, J.M. Pernaut et E. Genies. *Synthetic Metals*, **15**, 59 (1986).
- [51] R.R. Chance, D.S. Boudreaux, J.L. Bredas, R. Silbey dans : T.A. Skotheim (Ed.). *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, New York. Vol 2, p. 825 (1986).
- [52] J. Heinze dans : E. Steckhan (Ed.). *Topics in Current Chemistry*, Springer, Berlin. Vol 152 (1990).
- [53] M.A. Vorotyntsev et J.P. Badiali. *Electrochimica Acta*, **39**, 289 (1994).
- [54] S. Gottesfeld, A. Redondo, I. Rubinstein et S.W. Feldberg. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **265**, 15 (1989).
- [55] J.L. Brédas, G.B. Street, B. Thémans, J.M. André. *Journal of Chemical Physics*, **83**, 1323 (1985).
- [56] R.N. Adams. *Anodic Oxidation Pathways*, **2**, 175 (1969).
- [57] R.G. Linford (Ed.). *Electrochemical Science and Technology of Polymers*, Elsevier, Angleterre. Vol 1 (1987).
- [58] R.G. Linford (Ed.). *Electrochemical Science and Technology of Polymers*, Elsevier, Angleterre. Vol 2 (1987).

- [59] G.P. Evans dans : H. Gerischer et C.W. Tobias (Eds.). *Electrochemical Science Engineering*, VHC Press, Weinheim. Vol 1 (1990).
- [60] M. Fujihira dans : A.J. Fry et W.E. Britton (Eds.). *Topics in Organic Electrochemistry*, Plenum Press, New York, p. 225 (1986).
- [61] R.J. Forster, J.G. Vos. *Comprehensive Analytical Chemistry*, Elsevier, Amsterdam. Vol 27 (1992).

CHAPITRE VI

POLYMÉRISATION D'ARYLTHIOPHÉNETHIOLS ADSORBÉS SUR UN SUBSTRAT D'OR (111) AVEC UN THIOPHÈNE EN SOLUTION

6.1 INTRODUCTION

Un capteur doit, essentiellement, avoir un site de reconnaissance afin d'induire un signal relié à l'analyte à doser. Dans ce chapitre, il sera question d'étudier la possibilité d'induire une fonctionnalité d'intérêt aux arylthiophénethiols adsorbés par le biais d'une copolymérisation entre les adsorbats et un thiophène en solution. Cette approche de construction totalement électrochimique, étage par étage, a été choisie car elle est facile à réaliser et requière peu de matériels. La synthèse d'arylthiophénethiols contenant déjà une fonctionnalité d'intérêt est ardue, longue et a été placée en deuxième choix ; celle-ci sera explorée ultérieurement comme travaux futurs.

Le monomère de thiophène choisi a été le 3-acétonitrilethiophène (3-ACNT). Cette molécule possède deux positions de polymérisation en α du soufre, ce qui augmente la possibilité de formation d'une structure pontée entièrement conjuguée. De plus, le 3-ACNT possède un groupement nitrile qui est une signature évidente tant en XPS qu'en IR. L'azote ne se retrouve pas comme contaminant inhérent à l'atmosphère et aux manipulations comme l'oxygène et le carbone par exemple. Des études quantitatives pourront donc y être attribuées.

Après avoir compris et caractérisés les processus impliqués dans ce type de copolymérisation de surface, la fonction nitrile devra être substituée par une autre (par exemple : acide carboxylique ou chlorure d'acide) pouvant complexer des métaux ou former des liens amides avec une protéine ou une enzyme (i.e. site de reconnaissance intrinsèque à une biomolécule) [1-5] et ce par des réactions chimiques simples [6].

La détection pourra être de type sélectif ou spécifique dépendamment de la molécule liée chimiquement au groupement d'ancrage. Des méthodes de détection électrochimiques pourront être utilisées et ce par un changement de la conductivité, de la capacité ou de la masse ajoutée à l'électrode d'or modifiée

6.2 ÉLECTROPOLYMÉRISATION OXYDATIVE DES MONOCOUCHEs DE 3TPT ET DE 3TBT AVEC LE 3ACNT

Les monocouches de 3TPT et de 3TBT ont d'abord été déposées oxydativement selon les conditions expérimentales décrites dans la section 2.3.1 et 4.2. Par la suite, elles ont été transférées dans une cellule hermétique dégazée à l'argon contenant l'électrolyte support et 5mM de 3ACNT. Un balayage de potentiel a été effectué de -1,0 V vs Ag / Ag⁺ vers des potentiels positifs. La figure 6.1 présente ces voltampérogrammes cycliques.

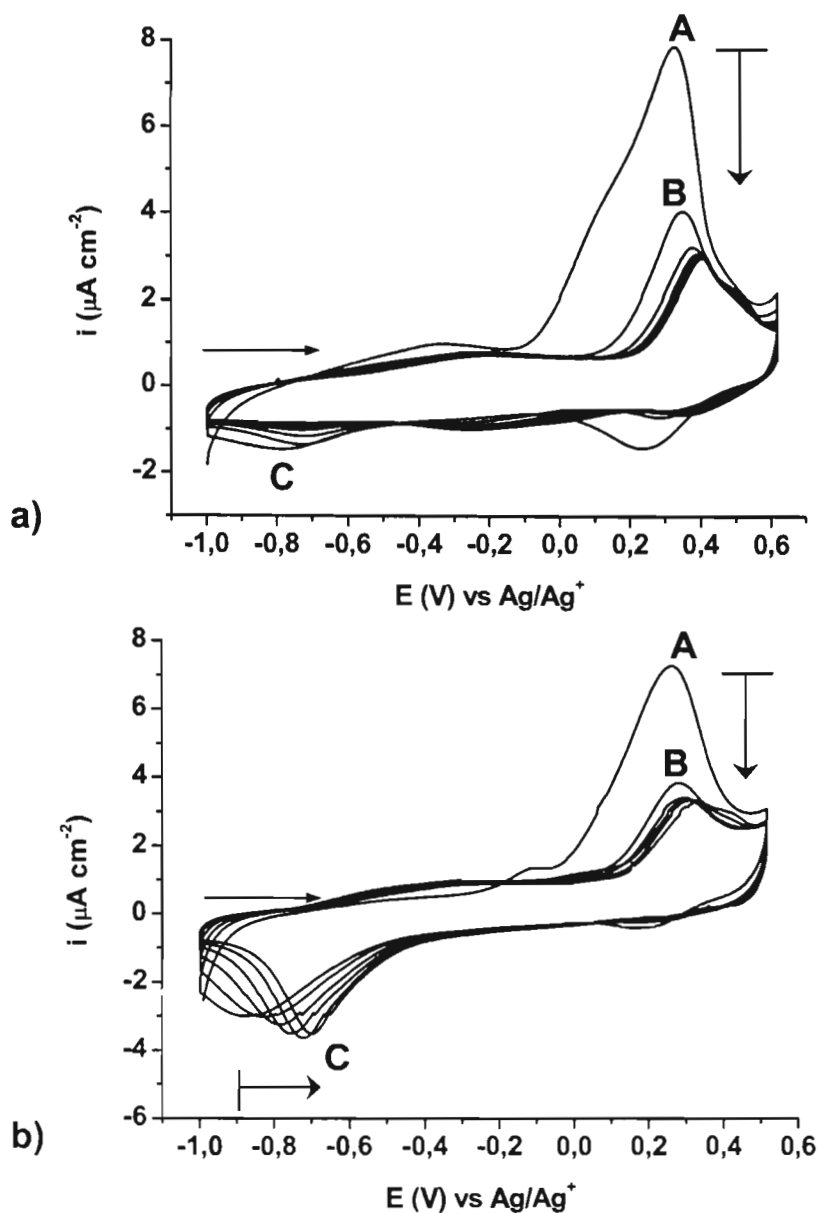


Figure 6.1 : Voltampérogrammes cycliques des monocouches de a) 3TPT et de b) 3TBT électroadсорbées sur l'or (111) en présence de 5mM de 3ACNT; 0,5 M Bu_4NBF_4 / ACN, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Les voltampérogrammes de la figure 6.1 montrent un pic oxydatif important (A) lors du premier cycle à 0,27 V et 0,32 V respectivement pour les

monocouches modifiées de 3TPT et 3TBT. Les potentiels de ces pics sont différents de qui a été observés lors de la polymérisation entre les unités adsorbées (cf. figure 5.7). La charge de ces pics est constante entre les essais et relativement identiques pour les deux monocouches. Celles-ci correspondent à $70 \mu\text{C cm}^{-2}$ et $75 \mu\text{C cm}^{-2}$ respectivement pour les deux monocouches modifiées. Lors des cycles subséquents, un pic oxydatif est encore présent (B), mais celui-ci se situe à un potentiel plus positif par rapport au premier pic et sa charge est diminuée au quart. La nature de ce pic sera discutée plus loin.

Comme les molécules de 3ACNT peuvent se polymériser aussi bien entre elles qu'avec les unités adsorbées d'arylthiophénethiols, il est donc de mise de savoir si le processus de polymérisation de surface peut être différencié du processus de polymérisation en solution. Le voltampérogramme cyclique de la figure 6.2 montre que la polymérisation entre les unités de 3ACNT se produit à un potentiel oxydatif beaucoup plus positif que celui associé aux pics A de la figure 6.1. De plus, la charge associée à la polymérisation des unités 3ACNT est cent fois plus grande que celle associée au processus A précédent. Des résultats similaires ont été reportés par Willicut *et al.* pour l'électropolymérisation de ω -(N-pyrrolyl)alcanethiols sur une électrode d'or [7] et par Zotti *et al.* pour l'électropolymérisation du 3-méthylthiophène sur une électrode de platine [8]. Étant donné que les molécules électroactives sont déjà à la surface de l'électrode, la surtension à appliquer pour induire le processus d'oxydation est alors moindre. Les charges et les potentiels associés aux pics A sont donc en accord avec un phénomène de surface et non en solution.

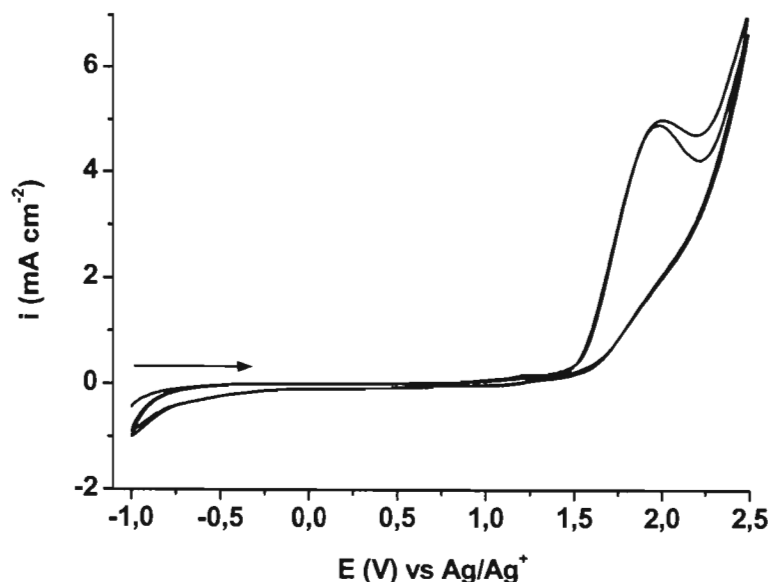


Figure 6.2 : Voltampérogramme cyclique de la polymérisation des molécules de 3ACNT sur l'or (111); 0,5 M Bu_4NBF_4 / ACN, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Le balayage réductif montre la présence d'un pic cathodique vers -0,8 V (C) pour les deux monocouches. Par contre, la charge de ce pic est plus grande dans le cas de la monocouche de 3TBT et le potentiel de pic se déplace vers les potentiels positifs au fur des cycles. Afin de comprendre le lien qui existe entre ce pic réductif et celui oxydatif, des expériences supplémentaires ont été faites. Premièrement, un voltampérogramme cyclique a été effectué entre -1,0 V et 0,0 V sur la même électrode modifiée que précédemment (cf. figure 6.3 a)). Celui-ci indique que le pic réductif (C) se déplace vers les potentiels négatifs au fur des cycles ce qui correspond au patron inverse de ce qui a été observé pour la figure 6.1. Le balayage entre -1,0 V et 0,5 V (cf. figure 6.3 b)) permet de constater la réapparition du premier pic oxydatif (A) ayant la même charge et le même potentiel que précédemment (cf. figure 6.1. b)). Ces expériences montrent clairement que ces deux pics sont reliés au même processus oxydo-réductif et donc à un phénomène réversible.

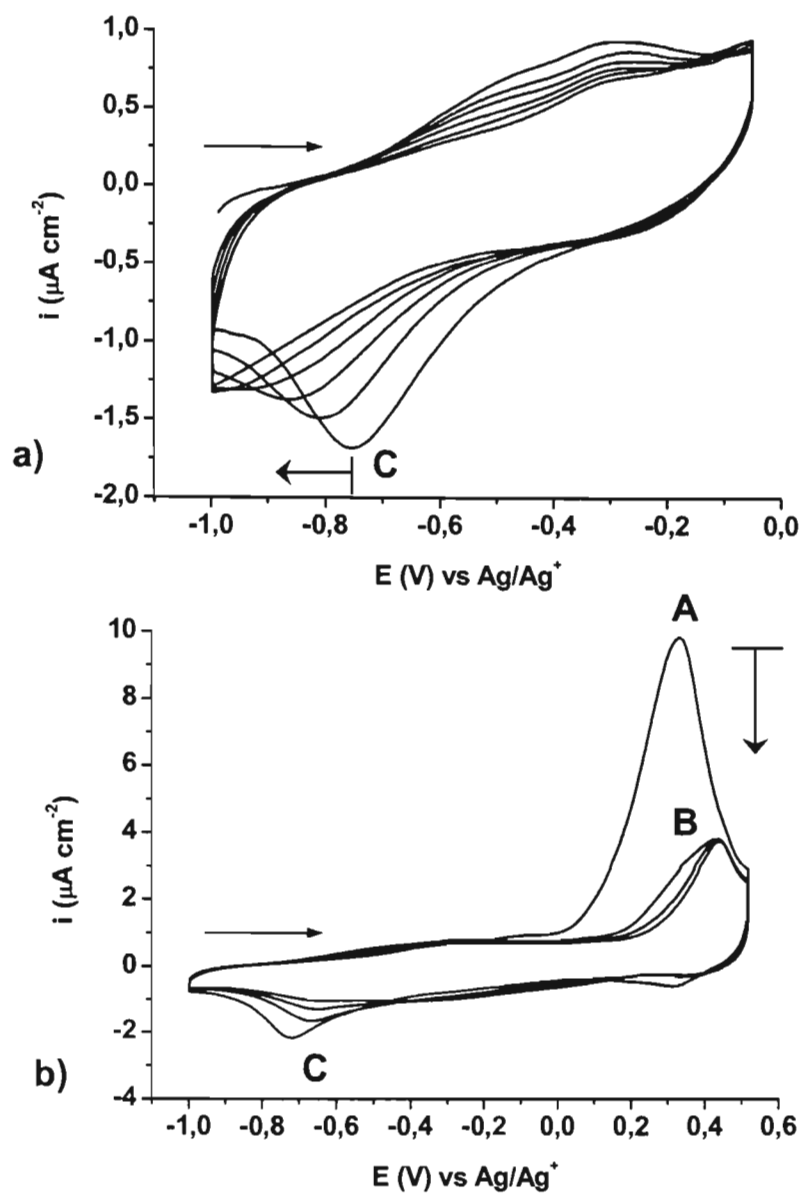


Figure 6.3 : Voltampérogrammes cycliques de la monocouche modifiée de 3TBT électroadsorbées sur l'or (111) par le 3ACNT; a) balayage entre -1,0 V et 0,0 V et b) balayage entre -1,0 V et 0,5 V; 5mM 3ACNT+0,5 M Bu_4NBF_4 / ACN, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

En prenant comme hypothèse que le pic A est dû à un phénomène de polymérisation, le pic C est alors le phénomène inverse. Des études sur la polymérisation oxydative des molécules de pyrroles ont montrées que ce pic peut être attribuable à la réduction des radicaux cations formés [9], mais dans ce cas-ci, en supposant que tout les radicaux cations formés ont réagit, c'est plus le phénomène de dépolymérisation réductive qui est en jeu.

Une certaine proportion des unités peuvent se dépolymériser à cause de la torsion qui existe entre les cycles ce qui diminue la conjugaison. Comme les unités dépolymérisées demeurent près de la surface de l'électrode, un balayage oxydatif repolymérise les entités facilement (pic B). Le pic B peut aussi être associé à la polymérisation des unités qui n'auraient pas polymérisées lors du premier balayage oxydatif [10]. Le faible courant réductif vers 0,2 V dans la figure 6.1 peut être associé à la réduction des espèces électrogénérés [9].

En résumé, le pic A correspond à un processus oxydatif différent à ce qui a été observé dans le chapitre 5. Le fait d'ajouter une entité polymérisable en solution (3ACNT) change dramatiquement la voie de polymérisation de surface. Afin de connaître la nature du pic A plus particulièrement, des expériences par la XPS ont été effectuées.

6.3 CARACTÉRISATION DES MONOCOUCHEs DE 3TPT ET DE 3TBT MODIFIÉES OXYDATIVEMENT EN PRÉSENCE DE 3ACNT PAR LA XPS

Cette technique de caractérisation va pouvoir donner de l'information indispensable sur la nature du processus d'oxydation. Les monocouches

électrodéposées des deux arylthiophénethiols ont été transférées dans une cellule contenant l'électrolyte support en présence de 5 mM de 3ACNT. Le potentiel a été maintenu à 0,5 V vs Ag / Ag⁺ pendant quinze minutes afin d'induire le processus oxydatif. Les spectres obtenus présentent des caractéristiques similaires à ceux de la figure 5.13, ils ne seront donc pas répétés dans cette section. La seule différence est la présence accrue du pic d'oxydation du soufre et celle du pic caractéristique de l'azote à 399,7 eV. Le rapport des pourcentages atomiques de l'azote et du soufre va pouvoir donner de l'information sur la manière dont le polymère est construit.

Les types possibles de polymères formés peuvent être visualisés par la figure 6.4. Le schéma 1 présente la polymérisation entre les adsorbats, le 2 présente la polymérisation linéaire dans un rapport un adsorbat / un thiophène en solution et le 3 présente la polymérisation pontée dans un rapport deux adsorbats / un thiophène en solution. Le rapport N/S est attribuable à ce qui peut être observé par les analyses XPS. Les structures de la figure 6.4 sont des structures majoritaires, c'est-à-dire qu'il peut y avoir une combinaison entre elles de même qu'avec d'autres molécules de 3TCN.

Les résultats des analyses XPS, corrigés pour l'atténuation du signal du soufre du thiol, indiquent un rapport N/S de 1/3 et ce pour les deux arylthiophènes. La structure de la figure 6.4 qui correspondrait le mieux au rapport N/S calculé serait la 2, c'est-à-dire une polymérisation linéaire dans un rapport un adsorbat / un thiophène en solution [7,11]. La charge calculée pour le pic A est en accord avec cette structure (i.e. phénomène à un électron).

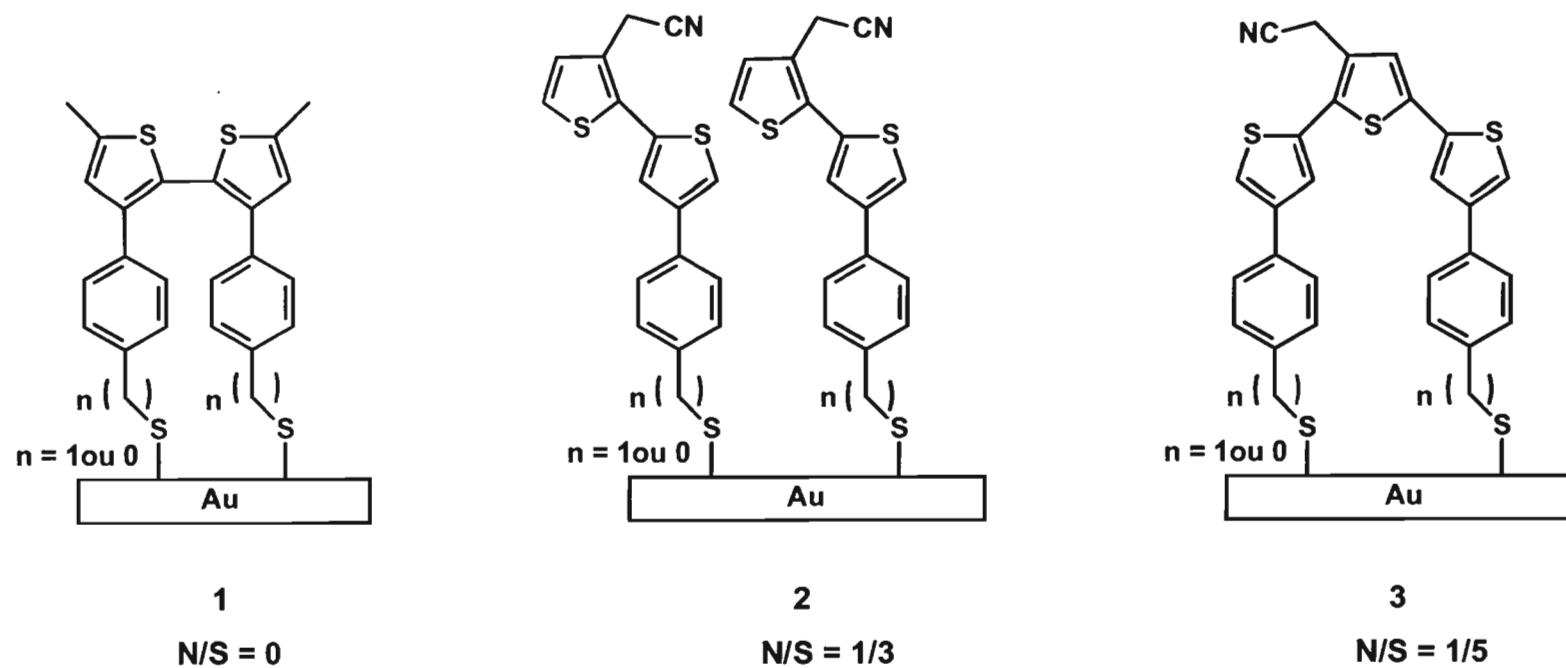


Figure 6.4 : Schéma de la structure des polymères probables lors de l'électropolymérisation entre les adsorbats et le 3ACNT ; 3TPT : $n = 0$ et de 3TBT : $n = 1$ (voir explication ci-après).

Des études faites par Zotti *et al.* et Inaoka *et al.* [8,10] indiquent qu'il existe une action catalytique dû à une prédéposition d'entité polymérisable oxydée sur la surface. Cette activation prédispose les unités adsorbées à réagir avec les molécules libres en solution en comparaison avec les adsorbats. La réaction entre radicaux implique la bonne orientation de ceux-ci, la réaction de dimérisation entre les adsorbats est probablement cinétiquement défavorisée dans ce cas.

La réaction de polymérisation implique deux électrons, mais un seul des deux est observable en voltampérométrie cyclique. Le pic A serait attribuable à la formation du radical cation sur le thiophène de la molécule adsorbée [12] et supposerait une activation totale des arylthiophénethiols adsorbés. Ce modèle de polymérisation est alors de type EC, c'est-à-dire un processus électrochimique suivi d'un processus chimique. Comme mentionné dans la section 5.4, il existe deux mécanismes généraux concernant la polymérisation des unités thiophènes, soit celle du couplage entre deux radicaux cations (route R-R) et celle de la réaction entre un radical cation et un monomère neutre en solution (route R-S) [8,13-18]. La charge associée au processus de polymérisation ainsi que la nature du copolymère (3TACN), supporte le deuxième mécanisme, soit par la route R-S [10]. Les premières étapes du processus de polymérisation peuvent être supposées, par contre les étapes subséquentes ne peuvent être qu'é émises comme hypothèses. Le schéma de la figure 6.5 présente ce mécanisme. La molécule de 3ACNT peut être orientée de deux manières différentes, soit en ayant le groupement ACN près du cycle adjacent ou le plus loin possible. Étant donné que la stabilité des radicaux est la même que celle des carbocations [19], le radical sera davantage stabilisé si celui-ci est sur le carbone sur lequel est greffé le groupement ACN. C'est pour cette raison que la structure du dimère de la figure 6.5 est disposée de la sorte.

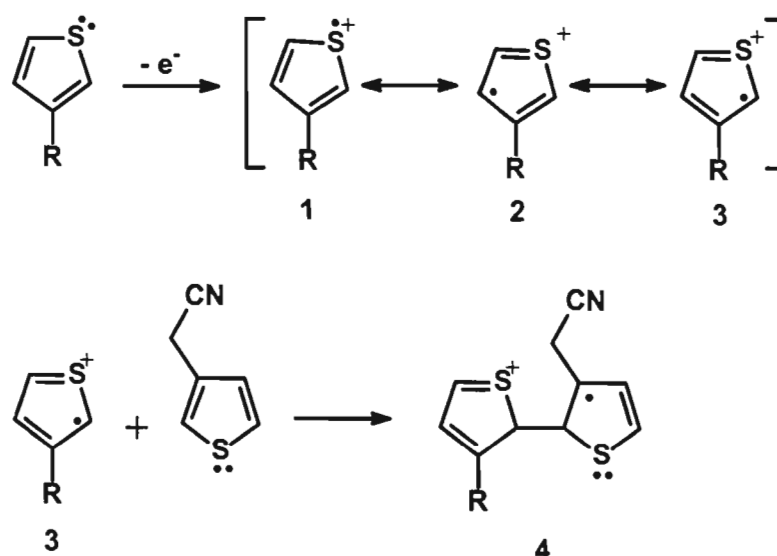


Figure 6.5 : Mécanisme probable de la polymérisation oxydative des unités thiophènes avec le 3TACN en solution.

Dans la figure 6.5, les premières étapes de la copolymérisation sont décrites. La réaromatisation des unités thiophènes adsorbées peut se faire de manière identique à ce qui est présenté à la figure 5.11, soit par perte d'un proton. Étant donné que la formation d'un système conjugué est stabilisante, il suffit d'une quantité minime d'une molécule capable d'arracher un proton pour réaromatiser le thiophène. Le dimère radical formé par la structure 4 possède plusieurs formes de résonance. Étant donné qu'il en existe plusieurs, il est plus pratique de visualiser les charges sur les atomes de carbones afin de situer la position préférentielle du radical. La figure 6.6 présente cette visualisation. Il est ainsi possible de voir que la charge portée par les carbones 2 et 8 est semblable, donc une réactivité semblable.

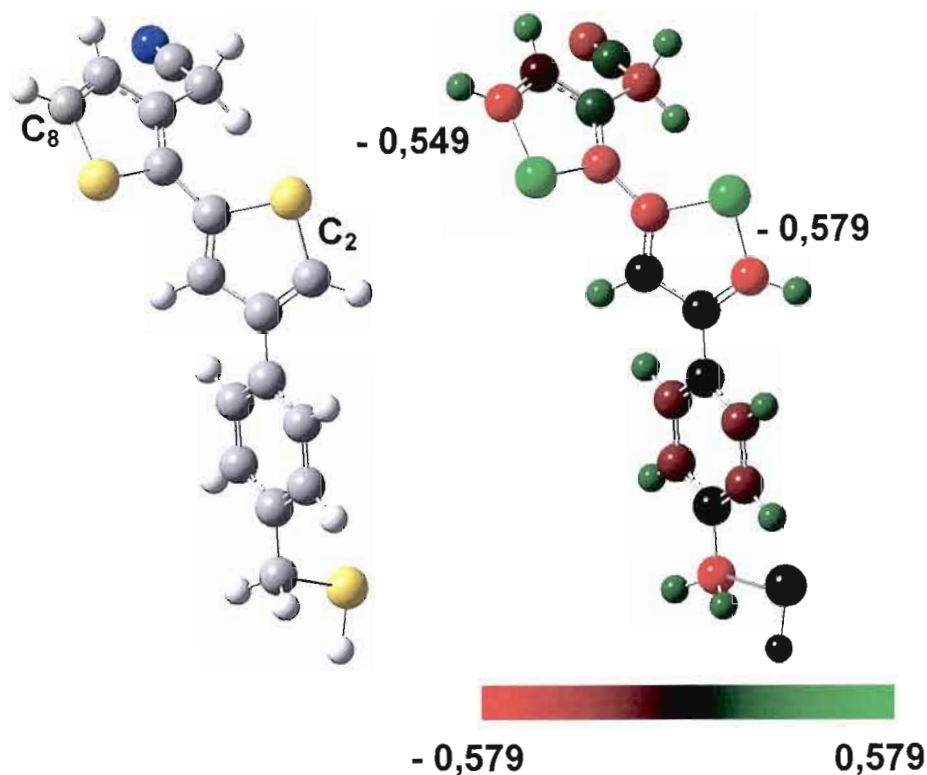


Figure 6.6 : Calcul de charges (Milliken) sur la molécule de 3TBT polymérisée avec le 3ACNT; Gaussian 98, HF, 6-31G.

Le radical doit être stabilisé, plusieurs hypothèses peuvent être émises dans cette optique. Comme le système conjugué obtenu n'est probablement pas assez délocalisé (i.e. en comparaison avec un polymère conjugué de haute masse moléculaire) [9] le phénomène de dopage est probablement à éliminer. Le radical, ne pouvant demeurer intact pendant une longue période de temps, subira sans doute des réactions de terminaison. Celles-ci peuvent communément se faire par couplage radicalaire ou dismutation radicalaire [20-22]. La première implique le couplage de deux radicaux pour former une molécule neutre. La seconde résulte d'un transfert de proton entre deux molécules radicalisées. Les contraintes stériques du dimère formé ainsi que la proximité des molécules adsorbées sur l'or peuvent supposer une

dimérisation radicalaire entre deux dimères radicaux représentés par une forme de résonance où le radical serait en position α sur la molécule de 3ACNT. Comme le 3TACN possède un groupement électroattracteur qui fait en sorte que le radical dans la position α est fortement activé [23,24], celui-ci peut effectivement réagir rapidement avec un autre radical. Ce processus de terminaison serait de type chimique et non observable par voltampérométrie cyclique. Les radicaux formés étant dans une orbitale p perpendiculaire au plan de la molécule, il est alors possible pour deux de ceux-ci d'être dans le même plan pour qu'il y ait un recouvrement efficace des lobes orbitales. De plus, des calculs de modélisation moléculaire effectués sur des oligomères de thiophène-pyrrole-thiophène indiquent que la substitution en position 3 du thiophène implique une configuration planaire du radical [9,25,26].

Une autre voie de terminaison chimique probable est celle entre le dimère radical et une molécule de 3ACNT en solution. Il est logique de penser que cette réaction va amener à une série de réactions en cascade avec les molécules de 3TACN en solution, mais elle ne se produit pas à une échelle vraiment importante. En effet, le signal XPS du soufre du thiol ancré sur l'or ne diminue pas d'intensité de manière significative par rapport à ce qui a été observé pour la polymérisation entre les adsorbats pour permettre d'accepter cette hypothèse. De plus, le calcul de l'épaisseur du film adsorbé sur l'électrode par l'atténuation du signal du pic 4f de l'or indique une épaisseur d'environ une monocouche. Des réactions de terminaison par couplage radicalaire sont certainement cinétiquement plus probables dans ce cas vu le nombre élevé de radicaux réactifs près de la surface.

Une autre alternative envisageable serait un mélange entre les structures 1 et 2 de la figure 6.4. Le dimère radical formé par les formes de résonance de la structure 4 de la figure 6.5 pourrait se délocaliser dans l'arylthiophénethiol et

dimériser deux unités adsorbées. En effet, la figure 6.6 a montré que la charge sur les deux carbones en position α au soufre du thiophène (i.e. polymérisables) sont environ les mêmes. D'autres processus radicalaire peuvent certainement avoir lieu. Comme une augmentation de l'aromaticité diminue l'énergie du système oligomérique, il peut se produire un échange de proton entre deux molécules voisines de manière à former d'une part une molécule oxydée et de l'autre une molécule réduite. Ce mécanisme, si effectif, aurait comme conséquence de diminuer l'énergie du système pris isolément.

Les analyses XPS ont aussi indiquées qu'une certaine proportion (~ 30%) des soufres était oxydée. En contraste à ce qui a été présenté au chapitre 5, le soufre oxydé provient du noyau thiophène et non du soufre lié à l'or. Willicut *et al.* ont aussi observé que même si le potentiel est balayé oxydativement, le soufre du thiol ne s'oxydait pas et que la monocouche demeurerait stable pour des périodes de cyclage de plusieurs heures [7]. Le processus de terminaison proposé est certes possible, mais encore faut-il que les unités dimériques adsorbées soient positionnées correctement. La surface d'or n'est pas entièrement lisse, la présence de terrasses, d'escaliers ainsi que de défauts peut désorganiser les entités adsorbées ponctuellement. L'oxydation du soufre peut être reliée à plusieurs phénomènes. Premièrement, même si plusieurs précautions ont été prises pour qu'il y ait absence d'eau et d'oxygène, une infime quantité peut être présente. L'électrode polarisée par l'action du potentiel oxydatif peut amener à la formation d'une double couche électrique où les molécules d'eau seraient prédominantes. Le soufre étant dans une forme radicalaire réactive [10,23] peut réagir avec des molécules d'eau ou des intermédiaires oxygénés (i.e. anion ou radical hydroxyle ; radical peroxyde) pour former des sulfoxydes et des sulfones. Ces processus radicalaire amène souvent à des produits

d'oxydation [9]. Il peut avoir aussi ouverture du cycle du thiophène associé au 3TACN et ainsi former des thioaldéhydes. Une autre alternative est l'oxydation de la surface polymérisée par l'air entre le temps de la préparation des échantillons et des analyses par la XPS. Par contre, il ne faut pas oublier que l'on travaille avec des monocouches dont la concentration de surface est de l'ordre de 10^{-10} mol cm⁻². Contrôler cette concentration de surface n'est pas une mince tâche. Dans cette optique, le pourcentage d'oxydation calculé n'est pas démesuré.

La structure des oligomères formées à la surface peut cependant être plus complexe que ce qui est présenté par la figure 6.4 et discuté précédemment. Comme aucune technique de caractérisation ne permet de connaître avec certitude les différents mécanismes mis en jeu, des hypothèses sont seulement émises.

D'après les résultats obtenus par les études électrochimiques et spectroscopiques, il n'y aurait pas de différence appréciable entre les oligomères formés par les monocouches des deux arylthiophénethiols. La formation d'oligomères de surface est affectée par des facteurs entropiques et stériques. Comme les deux arylthiophénethiols ainsi que la structure de leurs monocouches respectives ont certains avantages et désavantages stériques et entropiques, il est possible que la balance les annule. La formation de fils moléculaires (i.e. entre un adsorbat et une molécule en solution) est alors la réaction la plus rapide pour les deux arylthiophénethiols, car il y a moins de contraintes stériques.

6.4 CONCLUSION

Dans ce chapitre, un processus de surface impliquant la réaction entre les adsorbats et des molécules polymérisables en solution a été étudié. Ce type de polymérisation a été décrit comme étant différent de ce qui est observé pour la polymérisation en solution de thiophène. Étant donné que les molécules électroactives sont déjà à la surface de l'électrode et ce dans une concentration se rapprochant à une monocouche complète, la première étape électrochimique consiste à la formation de radicaux cations d'arylthiophénethiols. Par la suite, il a été vu que les radicaux formés réagissent préférentiellement avec les entités polymérisables en solution (3TACN) dans une réaction de couplage chimique. Comme ces dernières sont plus libres de mouvement, elles peuvent s'orienter préférentiellement pour encourager la polymérisation. La réaction entre radicaux implique la bonne orientation de ceux-ci, la réaction de dimérisation entre les adsorbats est par conséquent majoritairement lente.

Les expériences électrochimiques et spectroscopiques indiquent que ce type de copolymérisation génère dans une proportion majoritaire des fils moléculaires. Les contraintes stériques, énergétiques et réactionnelles n'encouragent pas la formation de polymère ponté ni la prolifération de polymère de plusieurs unités. De plus, la grande réactivité des radicaux permet certaines réactions de terminaison avec quelques nanomoles de contaminants ou de molécules oxydantes. Le soufre ayant des orbitales d libres peut s'oxyder et former des sulfoxydes, des sulfones allant même jusqu'à l'ouverture du cycle du thiophène. Ces espèces indésirables peuvent être réduites par le contrôle du potentiel oxydatif, de la durée du processus et de la pureté des réactifs utilisés. Néanmoins, ces copolymères présentent une chimie moins stable que ceux réalisés par la dimérisation entre les

adsorbats de par leur réversibilité et leur potentiel à l'oxydation. Ces expériences ont montré particulièrement qu'il est possible de former, étage par étage, des structures polymériques organisées et fonctionnalisées facilement et rapidement sans toutes les difficultés reliées à la synthèse organique. Des études d'optimisation et des caractérisations plus poussées pourront donner de l'information plus exacte sur la nature du polymère formé ainsi que sur les mécanismes réactionnels mis en jeu dans ce type particulier de polymérisation électrochimique.

6.5 RÉFÉRENCES

- [1] P.N. Bartlett et J.M. Cooper. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **362**, 1 (1993).
- [2] A. Sargent, L. thomas, G. Susannah et O.A. Sadik. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **470**, 144 (1999).
- [3] N.C. Foul et C.R. Lowe. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1*, **82**, 1259 (1986).
- [4] T. Livache, A. Roget, E. Dejean, C. Barthet, G. Bidan et R. Theoule. *Nucleic Acids Research*, **22**, 2915 (1994).
- [5] O. Sadik et G. Wallace. *Analytica Chimica Acta*, **279**, 209 (1993).
- [6] J.-S. Goulet. *Développement de la Spectroscopie Infrarouge de Réflexion-Adsorption par Modulation de Polarisation pour l'Analyse de Réaction de Surface*. Rapport de baccalauréat, Montréal, Université du Québec à Montréal. 31 p. (2003).
- [7] R.J. Willicut et R.L. McCarley. *Langmuir*, **11**, 296 (1995).
- [8] G. Zotti, S. Zecchin, G. Schiavon, B. Vercelli et A. Berlin. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **575**, 169 (2005).

- [9] P. Audebert, J.-M. Duchenet, L. Guyard, P. Hapiot et G. Le Coustumer. *Synthetic Metals*, **101**, 642 (1999).
- [10] S. Inaoka et D.M. Collard. *Langmuir*, **15**, 3752 (1999).
- [11] R.A. Simon, A.J. Ricco et M.S. Wrighton. *Journal of the American Chemical Society*, **104**, 2031 (1982).
- [12] G. Zotti et G. Schiavon. *Chemistry of Materials*, **5**, 430 (1993).
- [13] G. Inzelt, M. Pineri, J.M. Schultze et M.A. Vorotyntsev. *Electrochimica Acta*, **45**, 2403 (2000).
- [14] R.G. Linford (Ed.). *Electrochemical Science and Technology of Polymers*, Elsevier, Angleterre. Vol 1 (1987).
- [15] R.G. Linford (Ed.). *Electrochemical Science and Technology of Polymers*, Elsevier, Angleterre. Vol 2 (1987).
- [16] G.P. Evans dans : H. Gerischer et C.W. Tobias (Eds.). *Electrochemical Science Engineering*, VHC Press, Weinheim. Vol 1 (1990).
- [17] M. Fujihira dans : A.J. Fry et W.E. Britton (Eds.). *Topics in Organic Electrochemistry*, Plenum Press, New York, p. 225 (1986).
- [18] R.J. Forster, J.G. Vos. *Comprehensive Analytical Chemistry*, Elsevier, Amsterdam. Vol 27 (1992).
- [19] G. Solomon et C. Fryle. *Chimie Organique*, Modulo, Ville Mont-Royal. p. 386-390 ; 220-222 ; 512-515 (2000).
- [20] *ibid.*, p. 408-422.
- [21] A.L. Ternay Jr. *Comtemporary Organic Chemistry, Second Edition*, W.B. Saunders Company, Philadelphie, p. 88-106; 1005-1038 (1979).
- [22] H. Hart et J.-M. Conia. *Introduction à la Chimie Organique*, InterEditions, Paris, p. 491-504 (1987).
- [23] R.J. Waltman et J. Bargon. *Canadian Journal of Chemistry*, **64**, 76 (1986).
- [24] J. Roncali. *Chemical Reviews*, **92**, 711 (1992).

- [25] P. Audebert, J.-M. Catel, G. Le Coustumer, V. Duchenet et P. Hapiot. *Journal of Physical Chemistry B*, **102**, 8661(1998).
- [26] R.E. Niziurski-Mann, C. Scordilis-Kelley, T.-L. Liu, M.P. Cava et R.T. Carlin. *Journal of the American Chemical Society*, **115**, 887 (1993).

CHAPITRE VII

CONCLUSION

7.1 ADSORPTION DES ARYLTHIOLS ET DES ARYLTHIOPHÉNETHIOLS

Ce projet a permis premièrement d'élaborer une méthode électrochimique pour déposer rapidement et efficacement des monocouches d'arylthiols et d'arylthiophénethiols sur l'or. Il a été observé que la déposition spontanée générait des monocouches ayant des taux de recouvrement faibles avec bons nombres de défauts à la surface. La méthode de déposition potentiostatique oxydative a, quant à elle, amenée à des monocouches denses et organisées. Cette technique de déposition est hautement reproductible et plus rapide que l'adsorption spontanée. Il a été aussi possible d'observer une différence significative dans les processus d'adsorption dépendamment de la densité électronique sur le soufre servant d'ancrage sur l'or. En résumé, si la charge du thiolate est stabilisée par la délocalisation des électrons dans tout le système conjugué, il y a alors diminution de la réactivité d'adsorption de la molécule. À cet effet, l'ajout d'un espaceur méthylène entre la fonction thiol d'ancrage et le noyau aromatique permet une meilleure rotation des molécules de manière à optimiser leur configuration sur la surface et générant ainsi des monocouches ayant des taux de recouvrement complets. Les études faites par la XPS ont clairement montrées que l'adsorption sur l'or des arylthiophénethiols se fait par le groupement thiolate et que dans le cas de composé bithiolés, l'adsorption se fait par un seul des deux soufres.

7.2 POLYMÉRISATION DE SURFACE

Le deuxième objectif du projet était la formation de polymère de surface pour former un système complètement conjugué. À cet effet, les composés thiolés possédant un potentiel de polymérisation ont été étudiés. Dans un premier temps, il a été observé que les *p*-DTP se polymérisaient linéairement de manière à former des fils moléculaires d'environ cinq à six unités et que la dimérisation entre les adsorbats n'était pas le processus préférentiel. Des fils moléculaires totalement conjugués dont la délocalisation des électrons se fait perpendiculairement à la surface ont alors été construits. Ceux-ci peuvent, servir de modèle dans le domaine de l'électronique moléculaire. Par des réactions chimiques simples, il sera ainsi possible de fonctionnaliser les soufres libres pour des applications comme capteurs chimiques.

Dans un deuxième temps, la polymérisation de surface des arylthiophénethiols par les carbones en α du soufre du thiophène a été étudiée. La polymérisation a été catégorisée comme un processus oxydatif de radicaux cations, soit celle du couplage entre deux radicaux cations (route R-R). Ce processus de polymérisation s'est avéré être irréversible d'après les voltampérogrammes cycliques obtenus. Il est important de mentionner que même si une certaine proportion des unités adsorbées s'était oxydée dans le processus de polymérisation oxydative, cette oxydation n'est pas si importante que cela étant donné les faibles concentrations de surface avec lesquelles nous avons travaillées. Le dopage de même que la dépolymérisation ont pu être émis hypothétiquement comme deuxième phénomène d'oxydo-réduction étant donné la délocalisation appréciable des électrons dans le système conjugué. Il a aussi été vu que la polymérisation se faisait sur quelques unités thiophènes seulement (i.e. oligomères) étant donné la structure spatiale torsadée les noyaux thiophènes. La différence

entre les deux arylthiophènes étudiés est principalement au niveau de l'efficacité de polymérisation. La monocouche de 3TBT est plus compacte que celle de 3TPT, mais la proximité des radicaux cause une certaine répulsion entre ceux-ci en diminuant ainsi le taux de polymérisation. Une polymérisation de surface complète a été observée pour la monocouche de 3TPT.

La troisième étape de ce projet consistait à une polymérisation mixte, c'est-à-dire entre un adsorbat et une molécule en solution possédant une fonctionnalité d'intérêt. Cette étape a été faite afin d'induire une fonctionnalité aux arylthiophénethiols sans avoir besoin de faire une synthèse de ces composés qui s'avérait être ardue et longue. Cette fonctionnalité servira ultérieurement de récepteur afin de lier un analyte spécifiquement ou sélectivement. Dans un premier temps, le 3ACNT a été utilisé de manière à élaborer cette approche entièrement électrochimique, ce groupement nitrile étant une signature évidente en XPS.

Dans ce type de polymérisation la première étape électrochimique consiste en la formation de radicaux cations d'arylthiophénethiols. Par la suite, il a été vu que les radicaux formés réagissent préférentiellement avec les entités polymérisables en solution (molécules neutres de 3TACN) dans une réaction de couplage chimique (route R-S). Comme les molécules en solution sont plus libres de mouvement, elles peuvent s'orienter préférentiellement pour encourager la polymérisation. La réaction entre radicaux implique la bonne orientation de ceux-ci, la réaction de dimérisation entre les adsorbats est dans ce cas-ci majoritairement lente.

Les expériences effectuées indiquent que ce type de copolymérisation engendre majoritairement des fils moléculaires. La formation de polymère

ponté et la propagation du polymère sur plusieurs unités n'est cependant pas favorisée vu les contraintes stériques, énergétiques et réactionnelles de sa formation. À cet effet, des réactions de terminaison rapides ont lieu par la grande réactivité des radicaux et par la présence d'infime quantité de contaminants ou par l'action de molécules oxydantes.

Ces expériences ont montré, particulièrement, qu'il est possible de former, étage par étage, des structures polymériques organisées et fonctionnalisées facilement et rapidement. Des études d'optimisation et des caractérisations plus poussées pourront donner de l'information plus exacte sur la nature du polymère formé ainsi que sur les mécanismes réactionnels mis en jeu dans ce type particulier de polymérisation électrochimique. Par la suite, il sera question de substituer la fonction nitrile par une autre (acide carboxylique ou amide) permettant une reconnaissance moléculaire ou atomique. Des études supplémentaires seront aussi faites avec des arylthiophénethiols déjà fonctionnalisés par synthèse organique.

Il a donc été possible de construire un nouveau système servant de base à l'élaboration d'un capteur chimique nanosensible. Des recherches ultérieures seront faites pour élaborer des stratégies permettant de former des structures polymériques pontées afin de mettre à profit l'effet d'auto-amplification du signal par le système de réponse collectif.